



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DE LINARES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE LOS
MATERIALES**

TESIS DOCTORAL
**NUTRIENTES TECNOLÓGICOS PARA LA
INDUSTRIA CERÁMICA ESTRUCTURAL**

**PRESENTADA POR:
XAVIER ELÍAS CASTELLS**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. FRANCISCO A. CORPAS IGLESIAS
DRA. DÑA. TERESA COTES PALOMINO
DRA. DÑA. CARMEN MARTÍNEZ GARCÍA**

JAÉN, 24 DE NOVIEMBRE DE 2015

ISBN 978-84-8439-997-1



UNIVERSIDAD DE JAÉN
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE LINARES

TESIS DOCTORAL

NUTRIENTES TECNOLÓGICOS PARA LA INDUSTRIA CERÁMICA ESTRUCTURAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Xavier Elias Castells

Directores:

Dr. Francisco Antonio Corpas Iglesias.

Departamento: Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales.
Escuela Politécnica Superior de Linares.

Dra. Carmen García Martínez.

Departamento: Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales.
Escuela Politécnica Superior de Linares.

Dra. Teresa Cotes Palomino.

Departamento: Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales.
Escuela Politécnica Superior de Linares

Linares, Septiembre, 2015

Índice:

1. RESUMEN	6
2. OBJETIVOS	8
2.1. OBJETIVOS GENERALES	8
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
2.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS	9
3. LOS NUTRIENTES TECNOLÓGICOS Y LA SOSTENIBILIDAD DE LA CERÁMICA	11
3.1. FACTORES DE SOSTENIBILIDAD	18
3.1.1. Resumen de los materiales de construcción en el marco de la ciencia de los materiales	24
3.1.2. Incidencia de las diversas familias de materiales en la construcción	26
3.1.3. Propuestas básicas de combinación de materiales para una edificación sostenible	27
3.1.4. La sostenibilidad y las materias primas	31
3.1.5. La sostenibilidad y los procesos considerados	32
3.2. EL PROCESO DE CERAMIZACIÓN	34
3.2.1. Bases científicas para la inclusión de nutrientes en las pastas cerámicas	34
3.2.2. Aplicaciones de las arcillas e integrantes naturales de las arcillas	36
3.2.3. Los procesos cerámicos y sus variedades en referencia a la adición de nutrientes	43
3.2.4. El proceso de formación de un ladrillo	45
3.2.4.1. <i>La preparación y tipología de las arcillas</i>	45
3.2.4.2. <i>La reducción del tamaño de partícula en la cerámica</i>	50
3.2.4.3. <i>El conformado de los ladrillo</i>	53
3.2.4.4. <i>El secado de la cerámica</i>	55
3.2.4.5. <i>Nuevos diseños de ladrillos comunes y secado rápido</i>	60
3.2.4.6. <i>La cocción como etapa final del proceso</i>	61
3.2.4.7. <i>El curso de la densificación durante la cocción</i>	63
3.2.4.8. <i>Las transformaciones en cocción</i>	64
3.2.4.9. <i>La transferencia de calor en el interior de los hornos</i>	65
3.2.4.10. <i>La transmisión de calor por el interior de la pasta cerámica</i>	68
3.2.4.11. <i>Porosidad y densidad</i>	71
3.2.4.12. <i>Conductividad térmica y porosidad</i>	72
3.2.4.13. <i>La desgasificación de la pasta cerámica</i>	74
3.2.4.14. <i>Atmósfera interna del horno</i>	74
3.2.5. La formación de fase amorfa en el proceso cerámico	77
3.2.5.1. <i>Sinterización y vitrificación</i>	78
3.2.5.2. <i>Formación de fase líquida en los minerales de la arcilla</i>	79
3.2.5.3. <i>Formación de fase amorfa y fusión</i>	80
3.2.5.4. <i>Reacciones a alta temperatura</i>	81
3.2.5.5. <i>Cambios de estructura</i>	82
3.2.5.6. <i>Reacciones químicas</i>	83

3.2.5.7.	<i>La dilatación térmica en los materiales cerámicos</i>	85
3.2.5.8.	<i>Margen de cocción</i>	86
3.2.5.9.	<i>Máxima temperatura permitida de cocción</i>	87
3.2.5.10.	<i>Alteración de la mineralogía durante la cocción</i>	88
3.3.	ASPECTOS ENERGÉTICOS DE LA CERAMIZACIÓN	89
3.3.1.	Energía embebida y materiales	90
3.3.2.	Balance de energía en la fabricación de ladrillos cerámicos	94
3.3.3.	Análisis de los consumos en los hornos de proceso continuo	95
3.3.4.	Uso de combustibles alternativos	99
3.3.5.	Combustibles renovables como materia prima en la pasta	102
3.3.6.	Granulometría y conductividad térmica	103
3.3.7.	Medidas de ahorro de energía	104
3.4.	LA ECONOMÍA CIRCULAR	105
3.4.1.	La economía circular en la cerámica	109
3.4.2.	Aspectos económicos de la economía circular	111
3.5.	LOS NUTRIENTES TECNOLÓGICOS	112
3.5.1.	Marco internacional de los impuestos verdes	113
3.5.2.	Tipos de nutrientes para la cerámica	116
3.5.3.	Los nutrientes en función de la finalidad de la cerámica fabricada	116
3.5.4.	Nutriente y energía	118
3.6.	CLASIFICACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES	118
3.6.1.	Subproductos de la agroindustria	119
3.6.2.	Subproductos industriales	125
3.6.3.	Subproductos mineros	129
3.6.3.1.	<i>Tipos de carbón</i>	129
3.6.3.2.	<i>Impacto ambiental del carbón</i>	132
3.6.3.3.	<i>Extracción de carbón y medio ambiente</i>	132
3.6.3.4.	<i>Uso del carbón y medio ambiente</i>	133
3.6.3.5.	<i>Nuevas tecnologías de uso del carbón</i>	134
3.6.3.6.	<i>Valorización de residuos de minas de carbón</i>	135
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	139
4.1.	ARCILLAS Y NUTRIENTES TECNOLÓGICOS EMPLEADOS	139
4.1.1.	La arcilla usada	140
4.1.2.	Las cenizas de fondo de la quema de la poda del olivo	140
4.1.3.	La ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz	140
4.1.4.	Las cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón	143
4.1.5.	La fracción fermentable (pretratada) de los RSU	144
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	146
4.2.1.	Caracterización física	146
4.2.2.	Caracterización química	148
4.2.3.	Caracterización mineralógica	150
4.2.4.	Análisis térmicos	155

4.2.4.1.	<i>Análisis térmico diferencia (ATD)</i>	156
4.2.4.2.	<i>Análisis termogravimétrico</i>	158
4.2.4.3.	<i>Análisis dilatómetro</i>	159
4.2.5.	Caracterización microestructural y lixiviación	160
4.3.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	161
4.3.1.	El diseño de la pasta elegida	162
4.3.2.	La trituración y mezcla	165
4.3.3.	La conformación	167
4.3.4.	El secado	168
4.3.5.	La cocción	168
4.4.	ANÁLISIS DE LAS PROBETAS OBTENIDAS	169
4.4.1.	Limitaciones de los componentes	172
4.4.2.	Contracción, absorción de agua y densidad aparente	173
4.4.3.	Densidad aparente y conductividad térmica	175
4.4.4.	Caracterización microestructural	176
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	192
5.1.	LÍMITES EN LA ADICIÓN DE CADA COMPONENTE	192
5.2.	LA HUELLA DE CARBONO DEL MATERIAL OBTENIDO	192
5.2.1.	La aportación de energía	195
5.3.	APLICACIÓN DE LA SOSTENIBILIDAD A LA EDIFICACIÓN	196
6.	CONCLUSIONES	199
6.1.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	199
6.2.	OTRAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN EN EL CAMPO DEL RECICLAJE	200
7.	BIBLIOGRAFÍA	203

AGRADECIMIENTOS

Sean estas primeras líneas para hacer público mi agradecimiento al Dr. Francisco Antonio Corpas Iglesias por brindarme la oportunidad de elaborar esta Tesis sobre un tema tan interesante como es la sostenibilidad y el reciclaje de residuos.

Desde el año 1969, en que terminé mi formación universitaria, mi vida profesional se ha centrado y compartido entre la cerámica, el reciclaje, el ahorro de energía y la preservación del medio ambiente como un todo.

Mis primeros años profesionales como ceramista me apasionaron e impactaron profundamente. Recuerdo que, a la salida de la fábrica, iba con mucha frecuencia a diversos laboratorios de la Universidad de Barcelona, de la Universidad Politécnica de Cataluña y de la Universidad Autónoma de Barcelona para usar la instrumentación con el fin de interpretar los fenómenos cerámicos. Ya en esta etapa realicé numerosas publicaciones, algunas de las cuales se mencionan en esta Tesis.

Desde entonces guardo la idea de que la cerámica es como el paradigma del reciclaje. Por ello, poco a poco, fui adentrándome en este interesante campo. Así llegué al año 1991, en que me ofrecieron crear y dirigir la Bolsa de Subproductos de Cataluña, entidad que dirigí durante 23 años y que me dio oportunidad ampliar, conocer y promover el complejo mundo de los residuos así como sus posibilidades de valorización, en particular, en el campo de la cerámica. Desde el punto de vista de la expansión de la Bolsa de Subproductos, al margen de conferencias, las actividades se divulgan en la revista “Subproductes” y, desde hace 10 años, en su versión digital. Durante todo este largo periodo organicé varios Seminarios (al año) para dar a conocer las tecnologías y las posibilidades de tratamiento de residuos.

Durante todo este largo período he sido profesor en diversas universidades nacionales y extranjeras sobre temáticas relacionadas con la valorización de residuos, la eficiencia y el ahorro de energía, y la cerámica. Además, he publicado libros, masters universitarios (a distancia) y numerosos artículos, muchos de ellos documentados y referenciados en la bibliografía de esta Tesis.

Finalmente, y durante estos casi 45 años de vida profesional, he realizado muchos trabajos experimentales e industriales buscando la aplicación industrial siempre dentro del campo del reciclaje de residuos, la cerámica y el ahorro de energía. Todo ello ha sido posible gracias a la colaboración de departamentos de universidades, ingenierías, programas nacionales e internacionales, e industrias.

A todos ellos mi agradecimiento, en particular a mis tutoras, las Dras. Carmen Martínez García y M^a Teresa Cotes Palomino, del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Linares.

1. RESUMEN

Esta Tesis doctoral persigue la fabricación de cerámica estructural de la manera más sostenible posible.

En primer lugar y referente al uso de las materias primas. Uno de los objetivos estriba en usar la mínima cantidad de arcilla, la materia prima característica de la cerámica, con la finalidad de no emplear recursos minerales finitos. Esta carencia de arcilla se suplementará con la adición de nutrientes tecnológicos, todos ellos clasificados como residuos industriales. Con ello se evita que gran cantidad de materiales terminen en el vertedero.

Complementariamente se procura que los nutrientes tecnológicos contengan una cantidad de materia orgánica, lo que aporta energía al sistema y hace la fabricación más sostenible desde el punto de vista energético. Es de destacar el empleo del denominado CSR (Combustible Sólido Recuperado) de los residuos urbanos, lo que, a su vez, resuelve otro gran problema.

Finalmente se demuestra que el material cerámico fabricado presenta unas propiedades térmicas muy interesantes. Al disponer de una densidad aparente baja, la porosidad interna es elevada, lo que equivale a decir que el material obtenido es aislante térmico. Es decir, se trata de un material que favorece la sostenibilidad cuando está en servicio, ya que reduce los consumos de calefacción y/o aire acondicionado.

ABSTRACT

This doctoral thesis develops the fabrication of structural ceramic materials as sustainable as possible.

This thesis is focused, first of all, on raw materials. One of the objectives is based on the use of the minimum amount of clay, which is known as the main raw material of ceramics, with the purpose of not using finite minerals resources. Therefore, the lack of clay will be supplemented with the addition of technological nutrients, all of them classified as industrial waste. Thus is possible to avoid that lot of materials were disposed in landfills.

Additionally, this thesis seeks that technological nutrients contain a certain amount of organic material, which provides energy towards the system and makes a sustainable manufacturing from energetic point of view. Stands out the using of RSF (Recovered Solid Fuel) from urban waste, which also solves another big problem.

Finally, this thesis exposes that ceramic material presents very interesting thermal properties. The lower the bulk density, the higher the porosity, which means that manufactured material works as thermal insulation. That is, it is a material that favours sustainability during its using, because

minimizes the consumption of heating and/or air conditioning.

2. OBJETIVOS

Los objetivos que persigue esta tesis se pueden resumir en:

- Mejorar la sostenibilidad en la fabricación de los materiales.
- Usar nutrientes tecnológicos para mejorar las prestaciones técnicas de los materiales cerámicos en servicio.
- Reducir el consumo energético en la fabricación de los materiales cerámicos.
- Disminuir, en lo posible, el uso de materias primas naturales, en este caso la arcilla.

Los puntos descritos hacen necesario fomentar actuaciones basadas en el ahorro y la eficiencia energética y en el aprovechamiento sostenido y equilibrado de los recursos naturales. El despliegue de tecnologías que minimicen la producción de residuos industriales está llamado a jugar un papel crucial a la vez que ofrece una excelente oportunidad de desarrollo de nuevas iniciativas empresariales y el fomento de nuevas oportunidades de empleo [1].

2.1 OBJETIVOS GENERALES

Los objetivos generales estriban en usar nutrientes tecnológicos en sustitución de arcillas naturales. Con ello se extraen menos recursos naturales que se substituyen por cantidades variables de subproductos industriales. De esta manera se usan materiales difíciles de volver a emplear que, en principio, no tienen otra salida que el vertedero.

Esta sustitución persigue otro objetivo que consiste en la reducción de la energía embebida en la fabricación del material cerámico.

La sostenibilidad del material fabricado en servicio quizás sea el objetivo más ambicioso. El sector de la construcción, a lo largo de su ciclo de vida, puede presentar el mayor potencial de reducción de gases de efecto invernadero (GEI) a través de la construcción de edificaciones sostenibles que incorporen nutrientes para reducir el consumo de energía y emplear materiales que generen impactos ambientales de menor cuantía. Existen evidencias de que el uso de materiales de construcción modificados mejoran la eficiencia energética durante el proceso de fabricación y la mejora ambiental de las edificaciones [2].

Otro factor trascendental en la protección del medio ambiente es, en particular, la emisión de gases de efecto invernadero. A partir de la introducción del concepto de desarrollo sostenible en 1987, instituciones como la ONU han trabajado en el establecimiento de criterios de sostenibilidad que garanticen el acceso a elementos como la vivienda, los servicios y la energía, esenciales para el desarrollo de la vida humana. En el contexto ambiental, la vivienda presenta dos condiciones, que de alguna manera se contraponen: de un lado se generan impactos significativos asociados a la extracción y el consumo de recursos, la generación de residuos, la contaminación del agua y del aire a lo

largo de su ciclo de vida; por el otro, obviamente, deviene un factor imprescindible para el desarrollo de las actividades humanas. De ello se colige que debe buscarse un equilibrio entre ambos aspectos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como se irá justificando a lo largo de esta Tesis, la inserción de nutrientes tecnológicos que contengan materia orgánica aporta calor durante la cocción cerámica. Por tanto, la fabricación del material cerámico consume menos energía, o bien la energía embebida es menor. Para ello es preciso que la descomposición térmica de la materia orgánica se lleve a cabo, durante la cocción cerámica, en una franja de temperatura que pueda ser aprovechada desde el punto de vista energético.

A medida que el material cerámico crudo se somete a un ciclo de cocción en el horno la temperatura del mismo va en aumento. No obstante existe una diferencia entre la temperatura de la piel y la del centro del material. La materia orgánica es mala conductora del calor, así la temperatura del interior de la masa cerámica irá retrasada en relación con la de la superficie [3].

En este sentido, el objetivo es lograr una composición de la pasta que retrase, en lo posible, la temperatura del interior de la pieza de forma que cuando la materia orgánica se descomponga (es decir, comience a gasificar) los gases emitidos se encuentren en una zona donde el nivel térmico sea suficiente como para provocar su ignición.

En realidad el doctorando hace ya muchos años que está persiguiendo estos mismos objetivos congeniando, en todo momento, la teoría y la realidad práctica, la Universidad y la Industria, en definitiva la ciencia realmente aplicada. Siguiendo estos objetivos generales y particulares el doctorando ha realizado numerosos proyectos y estudios singulares, totalmente novedosos en su momento (gasificación de fangos de EDAR en 2001, gasificación de plásticos en 2003, gasificación de cascarilla de arroz en 2011), que también se comentarán a lo largo de esta Tesis y que constituyen verdaderas aportaciones donde subyacen los primeros aledaños de esta Tesis.

Este doctorando ha impartido una infinidad de conferencias, seminarios y publicaciones sobre cerámica y el “waste-to-energy” que abarcan buena parte de Europa, toda América y la China. La mayoría de ellas no están referenciadas en esta Tesis ya que la temática específica toca tangencialmente el corazón de esta Tesis.

2.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Para alcanzar los objetivos propuestos se ha estructurado el contenido de la Tesis en diferentes capítulos. A continuación se describe brevemente cada uno de ellos.

En el capítulo 2 se expone la justificación del interés por iniciar la presente

investigación y se describen los objetivos de la misma.

El capítulo 3, a título de introducción (si bien muy extensa habida cuenta de los años que el doctorando ha dedicado a la investigación aplicada, a la industria de la cerámica sostenible y las correspondientes publicaciones), presenta la problemática de la presente Tesis bajo tres ópticas complementarias pero diferentes:

- La sostenibilidad y la cerámica. El proceso de ceramización. La energía en el proceso (energía embebida).
- La economía circular ligada a la cerámica. Aspectos tecnológicos y económicos. Se pretende demostrar que los residuos son materias primas mal ubicadas.
- El problema ambiental. El uso de nutrientes tecnológicos, como alternativa a la generación y acumulación de residuos, contribuye, de manera singular, a la paulatina desaparición de los vertederos.

El capítulo 4 describe la metodología seguida en la parte experimental de esta Tesis, especificando las etapas a seguir y los ensayos y técnicas a efectuar para cumplir los objetivos marcados inicialmente. Se describen los distintos materiales utilizados en la fase experimental así como el diseño del proceso de obtención de las probetas cerámicas.

Explicada la metodología a seguir, el capítulo 5 desarrolla y analiza los resultados de las técnicas de caracterización de los materiales y de los distintos ensayos efectuados a las muestras obtenidas en laboratorio. El análisis de los resultados obtenidos permitirá evaluar el cumplimiento de los objetivos planteados en base a la normativa de aplicación.

El capítulo 6 recoge las principales conclusiones alcanzadas en la investigación y se fijan las posibles futuras líneas de investigación a seguir.

3. LOS NUTRIENTES TECNOLÓGICOS Y LA SOSTENIBILIDAD DE LA CERÁMICA

La sostenibilidad de la industria cerámica, objetivo de esta Tesis, puede ser una novedad si se liga al empleo de los nutrientes tecnológicos. No obstante, una mirada hacia la ecología industrial nos haría retroceder unos millones de años y nos mostraría que la propia naturaleza ya lo llevó a cabo cuando “creó” las arcillas.

Antecedentes:

Desde el punto de vista cerámico la inclusión de cuerpos no arcillosos en las masas cerámicas tiene ciertos límites y de lo que se trata es de evaluar las cantidades máximas de materiales ajenos a la propia mezcla de arcillas que puede contener una pasta para elaborar cerámica estructural. Con ello se consumirán menos recursos y se ahorrará energía.

Con la combinación de nutrientes tecnológicos, arcilla y poca energía se pretende fabricar un material cerámico más amigable con el ambiente y, sobre todo, que la edificación llevada a cabo con ellos sea sostenible desde el punto de vista energético (edificios de consumo energético nulo).

Estado actual de los conocimientos científico-técnicos de la materia específica:

En la actualidad existe mucha información y publicaciones sobre la cerámica como sumidero y medio reciclador de residuos y subproductos. La mayoría de ellos están encaminados a usar la cerámica para eliminar residuos, otros, donde debe destacarse el proyecto Ecobrick®, mas dirigidos a la fabricación de un material de construcción más aislante.

Desde que el desarrollo de la industria en los últimos cincuenta años ha generado ingentes cantidades de residuos, se ha empezado a trabajar en la posibilidad de la recuperación de los residuos como materias primas. Los motivos que han movido esta casuística pueden clasificarse en:

- Recuperación de materiales valiosos contenidos en los residuos para otros fines. Un caso claro de ello es la recuperación de metales en las cenizas de fondo de la incineración de residuos urbanos, o bien las tierras raras.
- Necesidad de trabajar con residuos que se generan en grandes cantidades. Aquí existen incontables ejemplos, como el caso de las cenizas volantes de centrales termoeléctricas que usan carbón (también empleadas en esta Tesis), lodos rojos procedentes de la obtención de aluminio a partir de bauxitas, escorias de lavado de carbón, residuos o subproductos derivados de la agroindustria (también usados en esta Tesis), etc.

- Obligación de tratar residuos que se consideran peligrosos, como puede ser las cenizas volantes de incineradoras de RSU o lodos galvánicos.

Desde el punto de vista de su tratamiento, dentro del campo cerámico, los avances se centran en:

- Aplicaciones para su incorporación en una matriz cerámica.
- Aplicaciones para fundidos, esmaltes y vitrocerámicos.

En los últimos cuatro años, en el campo de la matriz cerámica, vale la pena citar los siguientes avances:

- Reciclado de escorias de arco eléctrico para su introducción en pastas de pavimentos cerámicos [4]. El estudio se centra en las acerías de Malasia y trata de la sostenibilidad de fabricar pavimentos cerámicos a base de emplear escorias hasta un 60% en peso. El complementario era una arcilla: "*ball-clay*", así como cuarzo (20%) y feldespato potásico (10%). La escoria se trituró hasta un tamaño de grano máximo de 53 micras. El material se coció a 1.150°C. El estudio concluye que la cantidad aceptable de escoria es del 40% valor que proporciona una resistencia mecánica aceptable y una lixiviación prácticamente nula.
- Reciclado de los propios residuos cerámicos para la fabricación de nuevos productos cerámicos [5]. El estudio se basa en la reincorporación de los ladrillos defectuosos, hasta en un 40% en peso, en nuevas formulaciones cerámicas empleando arcillas caoliníticas. Toda la pasta se molturó a 100 micras. Básicamente el estudio se centra en los análisis convencionales: absorción de agua, contracción, microestructura del material cerámico y variación de la mineralogía formada desde 900°C hasta 1.200°C. El estudio concluye que la mejor temperatura fue la de 1.100°C y que la mejor sinterización se consigue cuando la cantidad de residuos fue del 40%.
- Incorporación de residuos aceitosos (residuos de la extracción del petróleo) a la masa de arcilla [6]. El estudio concluye que la resistencia mecánica de la masa cerámica se incrementa, mientras las demás características (densidad, contracción y absorción de agua) permanecen igual. El punto importante a destacar es que dicho residuo contiene barita y cuarzo. Los porcentajes añadidos llegaron al 20%, sin embargo la máxima resistencia mecánica a la flexión se consiguió con un 5%. La temperatura máxima de cocción (de acuerdo con la caracterización de estas arcillas del estado de San Pablo, Brasil) fue de 950°C. Como ventajas adicionales se destaca que se incrementa la plasticidad, se reduce el consumo de agua y se disminuye el consumo específico de combustible en el horno, puesto que se añade un residuo combustible.
- Fabricación de pellets aligerados a partir de residuos de aisladores eléctricos de alta tensión de cerámica [7]. La mezcla consistió en polvo de aislador, cenizas volantes, aserrín y arcilla. Los pellets se extruyeron y se cocieron desde 1.000°C a 1.300°C para usarlos como áridos en hormigones. La mezcla demostró que la resistencia mecánica

aumentaba un 62% cocida a 1.200°C. La sostenibilidad del proceso estriba en que, en uno de los casos la cantidad de arcilla era solo del 10%. A partir de 1.100°C los ensayos en el SEM muestran una perfecta aparición de porosidad cerrada. El estudio concluye que es posible fabricar pellets con una gran porosidad cerrada encerrada en una abundante fase amorfa y con una elevada resistencia mecánica. Al sobrepasar los 1.200°C, la fase amorfa invade los poros y la densidad y la conductividad térmica aumentan.

- Análisis y estudio de las propiedades debido a la paulatina incorporación de lodos del tratamiento para la potabilización de aguas (ETAP) a una matriz cerámica [8]. Para ello se usó un lodo de ETAP que contenía una gran cantidad de Fe_2O_3 (hasta un 70% de contenido). Se aditivaron desde un 5% a un 40% de lodos de ETAP. El resultado fue que la masa cerámica, una vez cocida, tenía un color cada vez más oscuro, debido a la gran cantidad de hematites. El resultado óptimo se alcanzó con un 5% de lodos de ETAP. Por ejemplo, la absorción de agua a 1.050°C, no llegó al 4,7%. La mineralogía a la salida se compone de cuarzo, anortita y hematites. La alternativa que plantea el estudio es usar este lodo como pigmento cromóforo.
- La valorización de lodos de ilmenita obtenidos a partir de la industria que se dedica a la obtención de pigmentos de TiO_2 (más del 50% en peso). Se ha analizado en aplicaciones como materia prima para la producción de pasta cerámica roja para la producción de pavimento cerámico [9, 10]. El estudio se ha seguido de acuerdo con la metodología ISO determinando las propiedades de la pasta al añadir del 3% hasta el 50% de lodo. Además de analizar los parámetros habituales: absorción de agua, porosidad, contracción, mineralogía, microestructura y resistencia a la flexión, se aplicó el test de lixiviación estándar y la caracterización radiológica. El estudio concluye que una adición de lodo entre un 3% y un 5% mejora las características de un pavimento cerámico convencional.
- La inertización de las cenizas volantes procedentes de las incineradoras de residuos municipales se lleva a cabo a través de sílice amorfa en lugar de la vitrificación, un sistema más conocido y convencional [11]. Para ello se emplea arcilla y cascote de vidrio que se mezcla con la ceniza volante preestabilizada con sílice coloidal. Con ello se conforma una matriz cerámica que fue cocida a 1.050°C durante 30 minutos, resultando una absorción de agua inferior al 2%. Además pasó perfectamente el test de lixiviación. El material fabricado se le ha denominado COSMOS (*Colloidal Silica Medium to Obtain Safe inert*). Los residuos usados fueron 65% de cenizas volantes procedentes de la incineración de RSU, 20% de residuos de la desulfuración del carbón (FGD) y un 15% de cenizas volantes de la quema de carbón. A la mezcla se le adicionó un 25% de sílice coloidal.

Otro campo investigado es el de la inclusión de residuos de diversa procedencia en el interior de masas vítreas. La diferencia esencial con las anteriores investigaciones radica en que ahora toda la masa: materias primas y residuos se funden y después de un rápido enfriamiento se

convierten en un líquido sobreenfriado (un vidrio). Entre los trabajos más recientes aparecidos vale la pena destacar:

- La vitrificación de una escoria metalúrgica junto a cenizas de fondo procedentes de la incineración de residuos municipales y cenizas volantes del tratamiento térmico de esquistos bituminosos (residuo peligroso debido a las importantes cantidades de metales pesados: Cr, Cd, Zn, Pb, Cu, etc.) provenientes de las explotaciones de petróleo. Se han analizado las diferentes temperaturas de sinterización y vitrificación, la contracción total, la pérdida al fuego, la densidad y la resistencia mecánica. El estudio demostró [12] que la vitrificación es posible a 1.000°C (durante 2 horas) cuando la mezcla de residuos es del 80% de escoria metalúrgica y 20% de cenizas volantes de esquistos bituminosos. El vitrificado tenía una densidad de 1.920 kg/m³, una pérdida al fuego del 6,14%, una contracción del 22% y una resistencia a la compresión de 60 MPa. El estudio muestra la mineralogía formada en el vidrio en función del enfriamiento. En el caso de enfriamiento brusco la fase principal es amorfa, mientras que un enfriamiento lento da lugar a la formación de diversas fases cristalinas. El test de lixiviación demostró que la cantidad de metales lixiviados se halla en muchos órdenes de magnitud por debajo del rango considerado como tóxico. Los investigadores persiguen aplicaciones industriales.
- Vitrificación de escorias metalúrgicas, cascote de vidrio, vidrio de CRT (pantallas de TV y PC) y cenizas volantes de centrales termoeléctricas junto con materias primas naturales como arcillas, carbonato cálcico y cuarzo. Mezclas de estos materiales se vitrificaron. Posteriormente se obtuvo un vitrocerámico que una vez prensado consiguió una resistencia a la flexión superior a 80 MPa. El objetivo principal era la obtención de un esmalte cerámico resistente a la abrasión para pavimentos y revestimientos cerámicos [13]. El estudio se halla dividido en tres partes. En la primera se lleva a cabo una vitrificación (frita), en la segunda se prensa la frita y hornea para fabricar una baldosa y en la tercera se usa la frita para ser horneada sobre la baldosa. La conclusión es que estas materias primas de coste muy bajo, o negativo, pueden transformarse en una frita y posteriormente en un vitrocerámico por sinterización. La sinter/cristalización se logra por prensado en caliente a 950°C durante 30 minutos.
- La recuperación de lantánidos (Ce y Nd) a partir de residuos vitrificados procedente del tratamiento, a su vez, de residuos con alto contenido en uranio ha demostrado ser una buena práctica para la obtención de tierras raras [14]. Los metales Ce y Nd son inmovilizados en una matriz cristalina de vitusita ($\text{Na}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$) y en cristales ricos en Ce.

La finalidad de esta Tesis apunta a un tema muy poco conocido: La inserción de nutrientes tecnológicos en una matriz cerámica para analizar los cambios en su microestructura, en concreto en la conductividad térmica del material producido (en particular como varía la conductividad térmica en función de la temperatura que va adquiriendo la masa cerámica en el interior del horno).

Este es un tema novedoso y complicado ya que es preciso cocer probetas a diferentes temperaturas para medir su conductividad. La explicación de ello estriba en el hecho de que si los nutrientes orgánicos insertos en la matriz salen de la misma cuando la temperatura del horno es insuficiente, los gases y vapores generados se evacúan a la atmosfera sin ser energéticamente aprovechados (en realidad acontece un efecto no deseado: la contaminación).

Otra vertiente novedosa de esta Tesis, poco conocida a efectos prácticos e industriales, es la variación de la distribución granulométrica de la arcilla para hallar un equilibrio entre la compactación (baja porosidad en la masa cerámica seca) y masa cerámica porosa que, como contiene mucha porosidad, es menos conductora del calor.

Introducción:

La cerámica es un proceso industrial que se distingue por:

- Necesitar grandes recursos minerales (arcillas).
- Consumo intensivo de energía, ya que las reacciones de ceramización tienen lugar a alta temperatura.

Ambos parámetros chocan frontalmente con la idea de la conservación de los recursos minerales y del empleo masivo de combustibles fósiles para su procesamiento, ejes básicos de la economía circular.

Y en referencia a la materia prima por excelencia de la industria cerámica: la arcilla es, de hecho, una mezcla natural de minerales. Como regla general puede considerarse que el 50% de sustancia fina arcillosa (minerales de arcilla) constituye un máximo práctico deseable en las arcillas para cerámica estructural o ladrillera.

De todo ello se colige que una materia prima “natural”, como la arcilla, es un conjunto de minerales de arcilla mezclados con un porcentaje muy elevado de minerales no activos, cerámicamente hablando, o impropios. De ahí se deduce la posibilidad de introducir nutrientes tecnológicos para reducir el consumo de recursos naturales y, normalmente, ahorrar energía.

La aplicación del concepto de sostenibilidad a la construcción en viviendas, promueve necesariamente el uso de materiales que minimicen los impactos ambientales, ecológicos, sociales, económicos y tecnológicos, todos ellos negativos, causados por los procesos de fabricación, uso y disposición final de estos, mientras cumplen con las funciones de los materiales de construcción convencionales. Tales materiales son conocidos con el nombre de materiales sostenibles y se caracterizan por usar materiales que cumplen con los siguientes criterios [14]:

- Materiales locales: que la extracción de materias primas y los procesos de producción se desarrolle a distancias cortas del sitio de construcción. Esto minimizará la generación de emisiones de

dióxido de carbono (CO₂) asociada al transporte de materiales.

- Materiales renovables: en su uso se debe tener en cuenta la producción, de modo que se garantice la continuidad de la renovación, evitando el agotamiento del suelo y de los recursos hídricos.
- Reciclaje de materiales: al reciclar se elimina el impacto ambiental causado por los procesos de extracción y minería, se minimiza el consumo de energía y de materias primas como el petróleo, mientras se minimizan las emisiones de GEI asociadas a la producción de los materiales y de su transporte.
- Materiales reutilizables: incluir prácticas de diseño para el desmantelamiento de las instalaciones, que facilite la reutilización de los componentes y materiales.
- Materiales durables: uno de los aspectos más importantes para lograr construcciones sostenibles es una vida útil prolongada.
- Materiales de fácil mantenimiento: el uso de este tipo de materiales permitirá minimizar los impactos ambientales asociados al mantenimiento de las edificaciones durante su vida útil.
- Características térmicas: el diseño arquitectónico y el uso de materiales que corresponda a las condiciones climatológicas del sitio de construcción, favorecerá las condiciones de confort térmico de los ambientes interiores de las construcciones sin requerir el uso de equipos o sistemas activos que redundan en altos consumos energéticos.
- Energía embebida en los materiales: también conocida como energía gris, es la energía requerida en la producción (extracción de materias primas y procesos de transformación) y el transporte de los materiales de construcción hasta los sitios de uso. Es el parámetro más utilizado para calcular las emisiones de CO₂.
- Contaminación de ecosistemas: al igual que el consumo de energía y sus consecuentes emisiones, la contaminación de fuentes hídricas, la deforestación, la erosión y otros daños ecológicos son de igual relevancia para la selección de los materiales de construcción.
- Efecto isla de calor: es el aumento de la temperatura en las ciudades con relación a su entorno rural próximo, debido a la acumulación de calor generado por el tipo de materiales usados en la construcción y la subsiguiente radiación de las superficies construidas. Por lo que es preciso preferir materiales que posean valores de SRI (Solar Reflectance Index) mayores a 29, de modo que se tengan menores aumentos de temperatura en las superficies de las edificaciones.

El efecto “isla de calor”

Se desea destacar esta “anomalía constructiva” ya que, por si misma, resume la falta de diseño y sostenibilidad de los materiales de construcción en servicio.

Los edificios situados en los centros de las ciudades se hallan sometidos al efecto de la isla de calor. Se trata de un fenómeno urbano debido a la acumulación de calor por la gran presencia de materiales absorbentes del mismo: durante las horas de insolación, los materiales se calientan y acumulan energía, el fenómeno persiste por la noche por la dificultad de la disipación del calor durante las horas nocturnas, mientras que las áreas no urbanas se enfrían notablemente por la falta de acumulación de calor.

El centro urbano, donde los edificios y el asfalto desprenden por la noche el calor acumulado durante el día, provoca "vientos locales" desde el exterior hacia el interior. Esta "cápsula de aire caliente" no se romperá mientras la velocidad del viento no sea superior a 20 km/h.

El fenómeno de elevación de la temperatura en zonas urbanas densamente construidas, está causado por una combinación de factores tales como los materiales usados en la edificación, la falta de espacios verdes, la orientación, los gases contaminados o la generación de calor. En particular, los sistemas de refrigeración en la ciudad forman parte de un círculo vicioso, ya que generan calor extra y su uso se incrementa al aumentar la temperatura. Se ha observado que el fenómeno de la isla de calor es directamente proporcional al tamaño del área urbana.

La isla de calor puede llegar a disminuir durante los períodos fríos de invierno y extenderse a lo largo del verano, adelantando la primavera y retrasando el otoño. Su efecto sobre la temperatura urbana puede reducir el uso de la calefacción en invierno, pero aumenta la demanda de refrigeración en verano. Esto es particularmente interesante en países de clima cálido. El mayor uso de la refrigeración incrementa la demanda energética, con sus consecuentes perjuicios ambientales y económicos. A nivel ambiental, la mayor temperatura también contribuye a las reacciones de los gases de combustión, procedente del tráfico urbano, presentes en la atmósfera.

El factor más decisivo radica en la naturaleza de los materiales que componen la edificación y su orientación. Las temperaturas de la piel de la edificación son especialmente susceptibles a las condiciones de la superficie: durante el día las superficies secas y oscuras que absorben, fuertemente, luz solar se vuelven muy calientes, mientras que las superficies más claras y/o mojadas son mucho más frías. El sombreado de la superficie ayuda decididamente a controlar la temperatura.

La orientación de los edificios es importante también para la ventilación de los espacios urbanos. Se considera óptima una disposición de los edificios con un ángulo de 45° respecto a la dirección del viento dominante. Una buena orientación de las calles es, por lo tanto, fundamental para el diseño de edificios.

La cantidad de calor recibida por los edificios puede ser controlada por medio de la orientación y disposición de los edificios. Así, las calles orientadas en sentido Este-Oeste quedan expuestas a los rayos solares a lo largo de todo el día, a diferencia de las orientadas en sentido Norte-Sur.

En resumen: la distribución de la temperatura en el área urbana está influenciada por la radiación solar absorbida por los materiales que la componen (en especial, la conductividad térmica, calor específico y densidad que dan lugar a la inercia térmica o acumulación de calor). Las propiedades termofísicas de dichos materiales, el albedo solar y la emisividad infrarroja, tienen un fuerte impacto en el balance energético de las ciudades. El componente urbano de mayor superficie horizontal expuesta a la radiación solar es el pavimento, con un 20% de suelo urbano aproximadamente, el cual, en la mayoría de los casos, posee alta absorptividad y elevada capacidad térmica. Estas características hacen que su contribución al efecto de isla de calor urbana sea significativa, particularmente en climas áridos con elevados niveles de radiación.

La Figura 1 representa la génesis de la isla de calor.

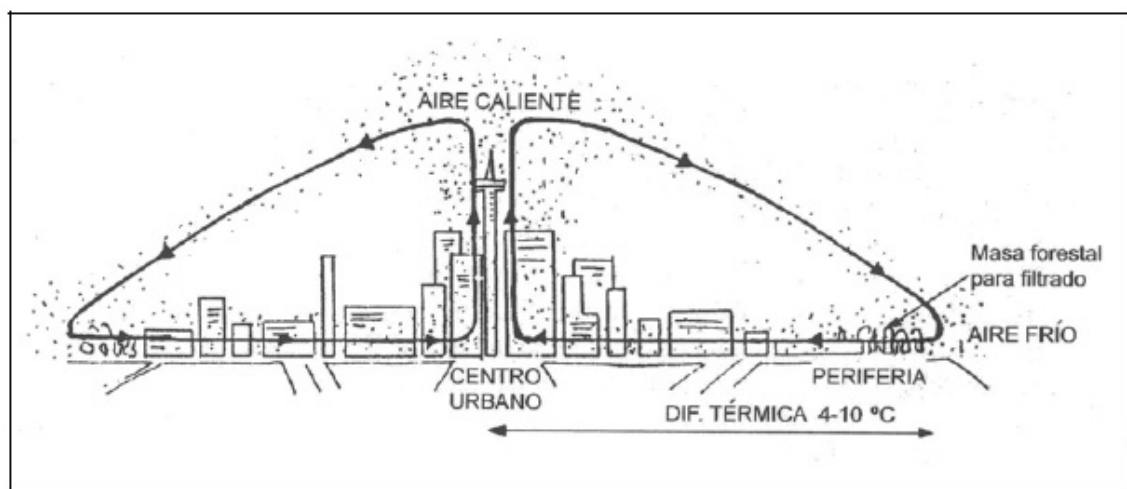


Figura 1. Génesis y esquema de la isla de calor.

3.1 FACTORES DE SOSTENIBILIDAD

Las Directivas imperantes sobre normas de edificación obligan al diseño de ladrillos en forma de bloques con muchas perforaciones para confeccionar cerramientos en edificaciones, y así lograr una geometría óptima desde el punto de vista del aislamiento térmico, al margen de las propiedades específicas que aporta la propia cerámica, que dependen de su microestructura.

Así pues esta exposición conduce a la idea del diseño. En el contexto del proceso de diseño es fundamental el preguntarse: “¿Cómo se puede reducir el impacto del producto? ¿Cómo se puede cumplir con las regulaciones medioambientales?”. En cambio, en la sostenibilidad se debería preguntar: “¿Cómo se podría disminuir la huella ecológica y potenciar sus efectos positivos? ¿Cómo se podría hacer crecer la prosperidad y la diversidad?”

¿Cómo se podría crear más hábitat, más salud, más bienestar?”.

Propuesta base de materiales de construcción a utilizar en una edificación sostenible.

Los materiales propuestos para un diseño y construcción sostenible deben tener en cuenta los factores que potencian la sostenibilidad ecológica y energética.

La masa térmica de un material, o conjunto de materiales que componen una pared, es el parámetro que mide la capacidad potencial de almacenamiento de calor. Este valor, fundamental para generar el fenómeno de la isla de calor, depende de dos factores:

- La conductividad térmica del material.
- La temperatura y condiciones ambientales del lugar

Los materiales usados para finalidades estructurales acumulan calor y suelen tener alta densidad y elevada conductividad térmica, un caso típico es el hormigón convencional. El caso contrario sería un aislante térmico, pero estos materiales no tienen resistencia mecánica, por ello es preciso buscar unos materiales que aúnen, dentro de lo arquitectónicamente posible, ambas características: ser lo suficientemente resistentes desde el punto de vista mecánico y tener una conductividad térmica reducida para que se comporte como un aislante y acumule poco calor.

El gráfico de la Figura 2 simboliza la distribución de temperaturas en el interior de las diversas capas que componen la pared desde la salida del sol hasta que llega la estabilización: régimen estacionario. Obviamente este régimen no se alcanza en las horas de insolación, pero sí es lo suficientemente importante para provocar el “efecto isla de calor”. En estos momentos la acumulación de calor es máxima.

Como sea que la acumulación de calor (AQ) es una de las partidas más importantes de un balance energético, en los procesos térmicos intermitentes (por ejemplo, calentamiento diario de una vivienda), y, por lo tanto, del consumo energético, será preciso intentar minimizar su incidencia. Para ello se puede actuar sobre:

- La masa, o bien la calidad del material que integra la pared, en particular de la primera capa (cara caliente). Si se reduce la masa, la AQ desciende, pero además un material más ligero suele ser mejor aislante y reducirá el valor de la temperatura intermedia.
- El tiempo. Cuanto más lenta sea la etapa de calentamiento más tardará la pared a alcanzar la AQ máxima.

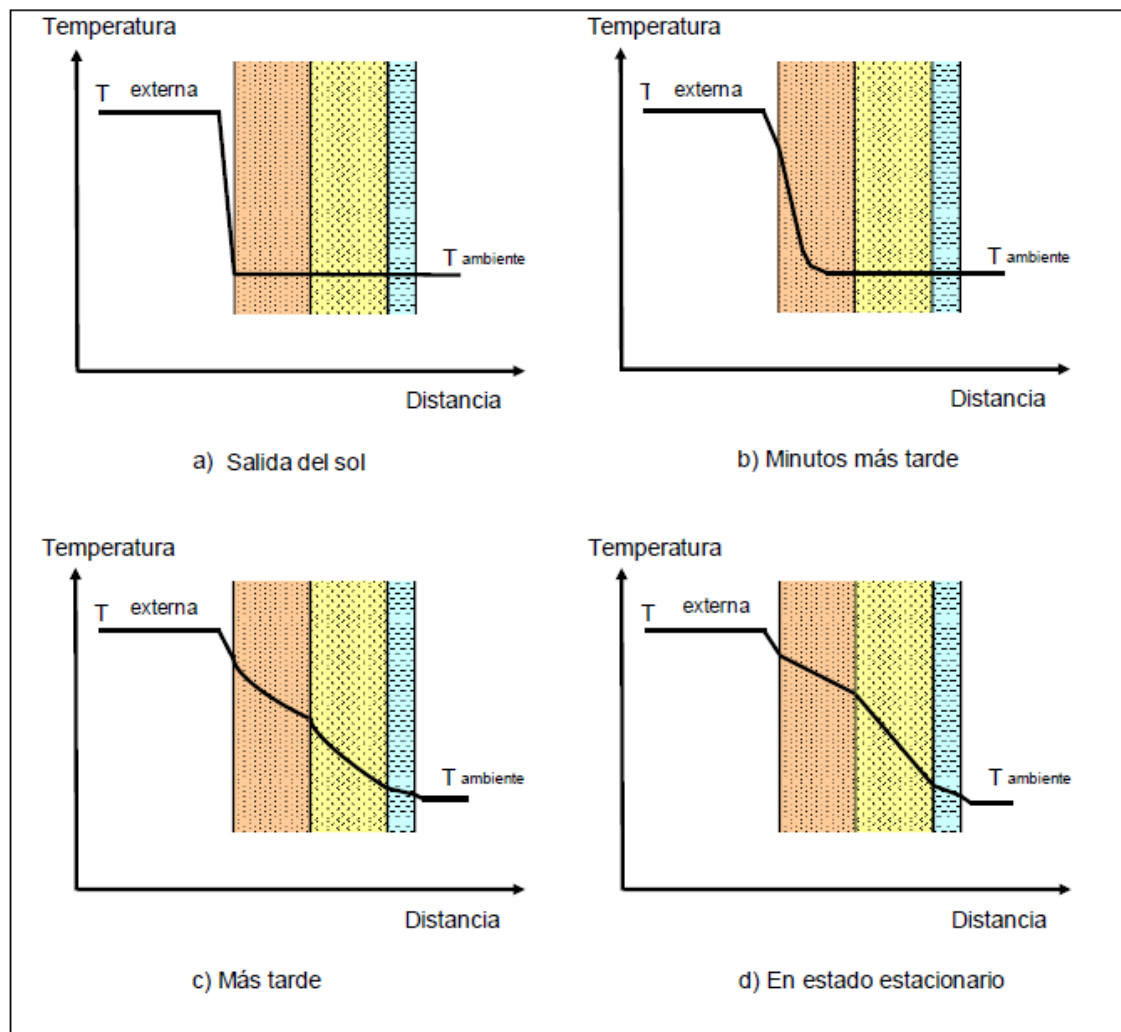


Figura 2. Principio de la acumulación de calor.

La Figura 2 permite visualizar la distribución de la temperatura en las paredes de un horno (o bien, hágase la transposición a las paredes compuestas exteriores de una vivienda), donde en el primer esquema se representa el momento de puesta en marcha del proceso con las paredes frías (obviamente, la distribución de temperaturas en el interior de las capas es la inicial y la AQ es la misma que la del principio).

Al cabo de unos minutos, y en función de la capacidad conductora o aislante de las paredes, la distribución de temperaturas habrá cambiado poco. Más tarde (esquema C) las temperaturas medias alcanzadas por cada pared son importantes y la AQ también.

En la situación de régimen estacionario de transmisión del calor, tiempo infinito, la AQ es máxima ya que se han alcanzado los máximos valores de las temperaturas.

NOTA: En 2011 este doctorando diseñó y construyó en Montería (Colombia) un acumulador de calor industrial basado en este principio. Los gases sucios y calientes procedentes de una incineradora de residuos sanitarios e industriales calientan un laberinto de ladrillos cerámicos (estos ladrillos se

fabricaron empleando escoria metalúrgica para aumentar la densidad y la conductividad térmica). Transcurridos unos 20 minutos, el material se ha calentado suficientemente. Ahora el flujo caliente de gases se desvía hacia una estructura gemela, mientras que por la parte calentada se hace pasar, a contracorriente, una corriente de aire frío. El aire recupera el calor y se manda a la cámara de secado de una ladrillera cercana. De esta manera el ladrillo hace de acumulador de calor en un ciclo semicontinuo y permite que al secador solo le llegue aire caliente y exento de contaminantes.

En 2012 este doctorando diseñó y proyectó en Rio Claro (Colombia) un intercambiador/acumulador de calor semejante al anterior pero esta vez aplicado a los efluentes gaseosos de una central termoeléctrica (de 17 MW eléctricos) que emplea carbón con mucho azufre. Consecuentemente los gases se hallan cargados de SO_2/SO_3 . El salto térmico para la recuperación de calor estaba entre 270 y 160°C, intervalo de temperatura en el que es fácil la condensación a H_2SO_4 , lo que descarta la posibilidad de construir un intercambiador tubular convencional a base de tubos metálicos.

Materiales de baja huella de carbono

Los estudiosos de la sostenibilidad han acuñado el término "baja huella de carbono" para cuantificar y justificar la energía embebida o incorporada en el material de construcción durante su fabricación, en el sentido más amplio de la palabra. En el caso de los productos, la "huella de carbono" es una ecoetiqueta utilizada para describir el cálculo de todas las emisiones de gases de efecto invernadero que se generan en cada una de las etapas del ciclo de vida de un material de construcción.

Se calcula que, de media, se usan 2.500 kg de materiales de construcción por m^2 edificado (sin contar los residuos que ello genera). Por otra parte, y también de media, por cada m^2 construido, los materiales de construcción empleados producen 500 kg CO_2 equivalente.

La reutilización de subproductos o el uso de residuos para la producción de materiales de construcción, contribuye muy favorablemente a reducir el impacto ambiental. En este sentido se han publicado estudios donde se comparan edificios construidos con materiales reciclados con otros que no los han empleado. El resultado es que los primeros, a igualdad de prestaciones, consiguen un impacto ambiental que solo es del 55% de los edificios que no han utilizado materiales reciclados. El uso de materiales reciclados puede ahorrar entre un 12 y un 40% de la energía necesaria para la fabricación de los materiales de construcción (energía embebida).

Los principales materiales de construcción empleados se basan en el cemento y en la cerámica. Ambos deberían cumplir con una hoja de especificaciones por lo que hace referencia a la huella de carbono que, en resumen, son:

Hormigones. Los hormigones constituyen, en términos de peso, la parte más importante de la obra.

En el caso del hormigón, la parte más significativa lo representan los áridos que intervienen en su formulación, ya que constituyen la parte más importante en términos de peso. Ello brinda una buena oportunidad para emplear nutrientes tecnológicos.

Siguiendo con el argumento de la acumulación de calor y el coeficiente de transmisión del calor, la Tabla 1 expone la hoja de ruta para lograr un hormigón ligero y con menor huella de carbono. La tabla reproduce la formulación de un hormigón convencional (denso) y otro aligerado.

Tabla 1. CO₂ en la fabricación de distintos hormigones [15].

CONCRETO	% Cemento	% Áridos	% Comb. fósil	% RI	kg/m ³	Kcal/m ² h°C	t CO ₂ /t concreto
Convencional	29%	71%	100%	0%	2.100	1,09	0,28
Aligerado	35%	65%	75%	10%	1.500	0,67	0,23

Por lo que hace referencia a las características de la grava y gravilla, estos dependerán de la aplicación específica del hormigón. Así, cuando sea posible, se debe primar la capacidad de aislamiento térmico sobre la resistencia mecánica. De esta manera se valorará la posibilidad de usar árido natural de origen volcánico sobre la gravilla y grava densa procedente de machaqueo o de extracción de lecho de río. A la vez, todo ello contribuirá a disminuir el efecto "isla de calor" [15].

Cerámicas: En línea semejante a lo explicado en caso del hormigón, la cerámica a emplear se debería obtener a partir de unas especificaciones detalladas que pueden resumirse en: empleo de combustible renovable para la quema de los materiales, y uso de materias primas residuales para conferir, al material cerámico, las características requeridas. Por ejemplo, empleo de escorias metalúrgicas locales y/o vidrio residual para lograr cerámicas de resistencia mecánica elevada, o bien nutrientes tecnológicos orgánicos (residuos vegetales) para conseguir materiales cerámicos aislantes térmicos.

Continuando con el argumento de la acumulación de calor y el coeficiente de transmisión del calor, las tablas siguientes exponen la hoja de ruta para lograr diversos tipos de ladrillos con menor huella de carbono.

La Tabla 2 reproduce los parámetros básicos de un ladrillo convencional.

Tabla 2. Emisión de CO₂ en la fabricación de ladrillos convencionales [15].

LADRILLO	% Arcilla	% RO	% Comb. fósil	% RI	kg/m ³	Kcal/m ² h°C	t CO ₂ /t ladrillo
Convencional	100%	0%	100%	0%	1.780	0,8	0,28

Así, donde sea posible, por la cercanía de la generación de residuos no se

debería usar el ladrillo convencional como se ha descrito en la tabla anterior sino dos clases diferentes de ladrillos:

- Ladrillo aligerado con residuos vegetales (RO): cascarilla de arroz y/o aserrín de madera, para transformarlo en un ladrillo aislante. Durante la quema se puede emplear el 100% de combustible renovable.
- Ladrillo denso: para aumentar la resistencia mecánica y las inclemencias meteorológicas. Para ello se pueden emplear residuos industriales densos (RI), escorias metalúrgicas y/o vidrio residual.

La Tabla 3 muestra los parámetros principales de los ladrillos aligerados o aislantes.

Tabla 3. Emisión de CO₂ en la fabricación de ladrillos aligerados [15].

LADRILLO	% Arcilla	% RO	% Comb. fósil	% RI	kg/m ³	Kcal/m ² h°C	t CO ₂ /t ladrillo
Aligerado	90%	10%	5%	0%	1.100	0,5	0,01

En comparación a ello, cuando los requerimientos estructurales así lo demanden se debe emplear un ladrillo de alta resistencia mecánica, elaborado también con combustible renovable y residuos industriales. La Tabla 4 muestra los parámetros principales de los ladrillos densos.

Tabla 4. Emisión de CO₂ en la fabricación de ladrillos densos [15].

LADRILLO	% Arcilla	% RO	% Comb. fósil	% RI	kg/m ³	Kcal/m ² h°C	t CO ₂ /t ladrillo
Denso	85%	0%	5%	15%	2.000	0,95	0,02

Para cumplir con lo descrito, los prescriptores deben exigir a los fabricantes de los materiales la huella de carbono, expresada en t CO₂/t de producto, a poder ser de acuerdo con la norma internacional ISO 14.067.

Otra buena práctica consiste en reusar el propio material de derribo o desecho de la construcción, en la medida que sea posible, en la propia obra.

Vidrios: el vidrio es un material de construcción que presenta, necesariamente, una energía embebida elevada. En el caso de los vidrios planos convencionales esta energía se ha podido reducir gracias al uso del calcín (vidrio recuperado). Esto no es posible en el caso de los vidrios de elevada reflectividad y baja absorción. En este caso la efectividad de su uso hay que buscarla en la reducción de la energía que llega al interior del edificio.

Hoy en día, en el ámbito de la edificación, se cuenta con una oferta de vidrios para disminuir la energía radiante del sol bastante amplia. Dentro de esa oferta se pueden encontrar diversas tecnologías orientadas al ahorro

energético mediante el control solar, la eficiencia lumínica y, en el caso de vidrios múltiples, el aislamiento térmico.

Para lograr ese cometido, las tecnologías de producción de vidrios se han enfocado principalmente a modificar su capacidad para reflejar, transmitir, absorber y/o irradiar la energía solar.

Las tecnologías más avanzadas han permitido producir vidrios que no sólo responden de manera específica a la radiación solar en su conjunto, sino que son capaces de responder de manera distinta a los diferentes rangos del espectro solar, generando múltiples opciones para el control solar, lumínico y térmico. Por otro lado, muchas de las tecnologías se pueden combinar para mejorar sus prestaciones y ampliar aún más las posibilidades de aplicación.

Los dos tipos de vidrios a considerar deberían ser:

- Los vidrios absorbentes.
- Los vidrios reflectivos.

3.1.1 Resumen de los materiales de construcción en el marco de la ciencia de los materiales

La clasificación más usual de los materiales distingue los metales y sus aleaciones, los polímeros orgánicos, y las cerámicas y vidrios. Dentro de la ciencia de los materiales, la cerámica ha ido adquiriendo mayor importancia día a día hasta convertirse en uno de estos tres componentes básicos que en la actualidad reconoce la comunidad internacional.

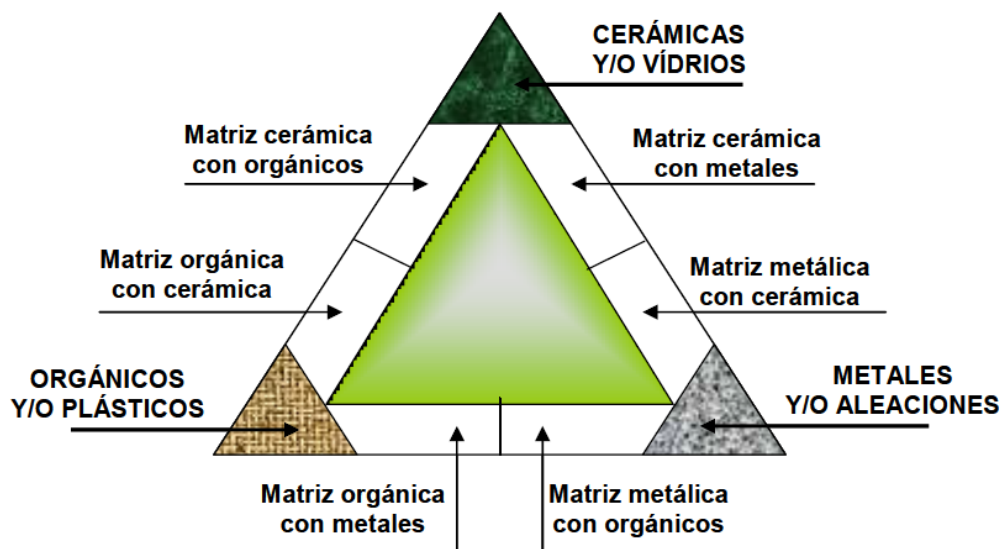


Figura 3. Las clases de materiales.

La clasificación por las características de cada grupo tiene su origen en las

diferencias básicas que hay en el enlace entre átomos y grupos de átomos. La Figura 3 intenta señalar los “materiales puros” y sus posibles combinaciones que, a grandes rasgos, se podría decir que son los materiales compuestos.

Metales y aleaciones

Los metales (acero, cobre, aluminio, etc.) se basan en una red cristalina regular de un elemento metálico, en la cual pueden mezclarse cantidades variables de uno o más metales diferentes u otros compuestos (aleaciones: bronce, latón, etc.). El enlace metálico se caracteriza por no fijar los electrones a ningún átomo en concreto, de donde se deriva su buena conductividad eléctrica y térmica. Las propiedades más destacadas de estos materiales son: densidad relativamente elevada, resistencia mecánica alta, rigidez elevada, buena ductilidad y estabilidad química de media a baja. Esta aseveración ha de entenderse en términos generales, puesto que el oro, el platino, el cobalto, etc., presentan una elevadísima estabilidad química frente a agentes agresores.

En el campo del reciclaje de residuos, la fusión y obtención de nuevas aleaciones a partir de chatarras residuales es una práctica tan vieja como la propia humanidad.

Los materiales orgánicos

Los polímeros se basan en macromoléculas orgánicas resultado de la polimerización de uno o más monómeros. Desde el punto de vista de los materiales el polímero tiene limitada resistencia mecánica y poca estabilidad química (Como siempre la excepción confirma la regla: ciertos “nylones” tienen una resistencia mecánica superior al acero y otros plásticos se han revelado muy resistentes químicamente. Para ello es preciso adicionarle otros componentes. Así la mezcla de polímeros con aditivos recibe el nombre genérico de plásticos. Los aditivos pueden ser de diversa naturaleza: estabilizantes (para reducir el efecto de degradación que ejerce la radiación solar), plastificantes (como los ftalatos, en el caso del PVC blando para poder ser conformado), colorantes, etc.

Los enlaces que configuran las macromoléculas son de tipo covalente, lo que no facilita la conducción eléctrica ni térmica. Los materiales basados en polímeros incluyen los plásticos, los elastómeros y muchos de los componentes de los materiales compuestos (la mayoría de matrices y algunas fibras). Las propiedades generales más destacadas son: densidad baja, resistencia mecánica baja, rigidez baja o muy baja, buena ductilidad (salvo los termoestables y elastómeros), conductividad eléctrica y térmica muy bajas (salvo excepciones), y estabilidad química elevada.

La aplicación al terreno del reciclaje de residuos es muy amplia comenzando por los papeles y la madera. La mayor parte de los plásticos son reciclables. Los poliéster reforzados con fibra de vidrio (matriz orgánica con fibra de vidrio) o el polietileno reforzado con acero constituyen algunos

ejemplos. En última instancia, son materiales con elevado PCI y, por tanto, interesantes como combustibles.

Cerámicas, hormigones y vidrios

Las cerámicas se basan en compuestos químicos de composición fija, formados por óxidos metálicos y no metálicos. Tienen una gran variedad de composiciones químicas que se refleja en una gran diversidad de estructuras cristalinas. Las propiedades más destacadas son: densidad relativamente baja, resistencia mecánica moderadamente elevada, rigidez muy elevada, gran fragilidad, conductividad eléctrica y térmica bajas y estabilidad química muy elevada.

En el campo del reciclaje, tanto la cerámica como el vidrio son, por si solos perfectamente reciclables. Las combinaciones entre ellos son infinitas: el hormigón armado (matriz cerámica) y el acero permiten un perfecto reciclado.

Tanto el estudio de los “materiales puros” como sus combinaciones se citan por su importancia y las dificultades relativas que presentan a la hora de su reciclaje. En la Tabla 5 puede observarse la comparativa general entre los tres grandes grupos de materiales [17].

Tabla 5. Comparativa de propiedades entre los grupos de materiales [1].

Propiedad	Metales	Polímeros	Cerámicas
Densidad	1,75 – 9,00 Mg/m ³	0,85 – 2,20 Mg/m ³	2,20 – 5,60 Mg/m ³
Resistencia mecánica	50 – 2500 MPa	1 – 100 MPa	50 – 850 MPa
Rigidez	40 – 240 GPa	0,001 – 10 GPa	60 – 460 GPa
Ductilidad	Buena	Buena	Fragilidad
Conductividad (Eléctrica y térmica)	Elevada	Muy baja	Baja
Estabilidad química	Media o baja	Elevada	Muy elevada

3.1.2 Incidencia de las diversas familias de materiales en la construcción

La Tabla 6 reproduce la cantidad de cada una de las familias de materiales que integran una edificación común en nuestro país. Los materiales se hallan clasificados en:

- Materiales cerámicos, que integran la cerámica propiamente dicha, los hormigones y los vidrios.
- Los materiales metálicos.
- Los materiales poliméricos.

La tabla muestra, de media, los diferentes materiales de construcción para

un apartamento de 80 m², 12 viviendas por edificio y parking. Como salta a la vista, la inmensa mayoría (93,3%) corresponde a materiales de la familia de los cerámicos, un 3,7% a los materiales poliméricos y el resto a metales. Por tanto, los criterios de sostenibilidad deberán poner especial relevancia en los materiales cerámicos [16].

Tabla 6. Cantidad de materiales que integran una vivienda convencional [16].

Material	kg	%
Aglomerados	26.300	
Piedra natural	244	
Hormigón	115.750	
Morteros	6.206	
Yesos	7.235	
Ladrillos	16.380	
Pavimentos	2.574	
Pavimentos tejados	3.725	
Terrazos, peldaños	1.700	
Vidrios	113	
PARCIAL CERM-VIDR	180.226	
Impermeabilizantes	368	
Aislamientos	3.660	
Plásticos	255	
Adhesivos	655	
Pinturas	180	
Tubos agua residual	496	
Tubos agua y calefacción	780	
Tubos electricidad	672	
Puertas madera	120	
PARCIAL POLÍMEROS	7.186	3,7%
Aceros (diversas formas)	4.773	
Aluminio (perfiles)	185	
Cables eléctricos	762	
PARCIAL METALES	5.720	3,0%
TOTAL	193.132	100,0%
Superficie	80	m ²
Masa unidad superficie	2.414	kg/m ²
Habitantes por vivienda	3,5	personas/vivienda
Masa por habitante	55.181	kg/persona

3.1.3 Propuestas básicas de combinación de materiales para una edificación sostenible

Sin ánimo de ser exhaustivo, y con la finalidad de enlazar con las definiciones anteriores, en los párrafos siguientes se exponen una serie de ejemplos constructivos que tienden a la sostenibilidad en la construcción.

Materiales para fachadas

Los materiales que componen la fachada, o piel del edificio, son los responsables del requerimiento de calefacción y/o refrigeración. En general, el uso y significado del término “edificio de baja energía” se va modificando

en el tiempo y para acceder a esta categoría es usual que el edificio deba consumir la mitad de la energía respecto a los estándares de las normas de eficiencia energética de los países que la poseen.

Si se toma como referencia las normas de la UE sobre calefacción, se encuentran valores en un rango de 20 kWh/m² anual a 30 kWh/m² anual. Esto representa que para lograr estos consumos energéticos es fundamental la elección de los materiales de construcción. Para lograr todo ello se propone emplear:

- Ladrillos de cerámica aligerados con materiales de desecho agrícola (RO). Se reduce la huella de carbono, disminuye la conductividad térmica y se minimiza la acumulación de calor.
- Hormigones aligerados con materiales aislantes (de baja energía embebida).
- Soluciones mixtas.
- Vidrios. Brinda una serie de ventajas, entre las que se destaca la disminución de un 70% del consumo de energía de climatización. Además del doble vidrio, estos pueden ser de color o reflectivos, de modo que se posibilite el control solar y disminuya el resplandor de la excesiva luminosidad.

Desde el punto de vista constructivo la pared está formada por una serie de materiales, es decir:

- CAPA EXTERNA. Hormigón aligerado, ladrillo denso u hormigón denso, según las solicitudes de la zona constructiva. En las partes que se juzgue oportuno mejorar el aislamiento térmico y reducir el impacto sonoro. Se puede usar la cubierta vegetal.
- CAPA INTERMEDIA. Ladrillo aligerado y revoque con acabado interno. Teniendo en cuenta la particularidad de algunos edificios singulares, donde en el interior existen zonas ajardinadas, se puede valorar la posibilidad de proyectar paredes sombreadas y/o fachadas ventiladas, como la que muestra la Figura 4.



Figura 4. Fachada vegetal en zonas no acristaladas.

Otro de los materiales interesantes de usar, básicamente en plantas bajas, son los bloques de piedra volcánica (en la hipótesis que existan y sean asequibles). Estos elementos contienen una frondosa porosidad cerrada y, según se consiga el acabado externo, porosidad abierta en el exterior del material, lo que reduce de manera importante la reflexión sonora. Es decir, mejora considerablemente el impacto acústico.

Una de las ventajas adicionales de las fachadas vegetales es que presentan también una gran absorción del ruido.

Materiales para cubiertas exteriores no transitables

La cubierta verde sirve para:

- Ejercer de aislante térmico.
- Hacer las veces de acumulador de calor.

Aunque dichas propiedades parecen antitéticas en realidad no lo son. Un techo verde, azotea verde o cubierta ajardinada es el techo de un edificio que está parcial o totalmente cubierto de vegetación, ya sea en suelo o en un medio de cultivo apropiado. No se refiere a techos de color verde, como los de tejas de dicho color ni tampoco a techos con jardines en macetas. Sí hace referencia, en cambio, a tecnologías usadas en los techos para mejorar el hábitat o ahorrar consumo de energía, es decir tecnologías que cumplen una función ecológica.

Desde el punto de vista de la huella de carbono, hay que pensar que una cubierta verde funciona como un sumidero de CO₂, lo que contribuye a la disminución de los GEI del conjunto.

La vegetación es la capa encargada de hacer las veces de aislante térmico deteniendo eficazmente la radiación solar incidente. Debajo de ella, y de la capa de tierra vegetal (también aislante) se colocan unas piezas de hormigón o cerámica, cuya finalidad es la de separar la capa vegetal de la lámina de agua que se formará (debido a la lluvia o riego) en la parte inferior.

La lámina de agua es fundamental. El agua tiene un calor específico que casi cuadriplica a los demás materiales de construcción. Por tanto, el fin que se persigue, es decir, una gran capacidad de almacenamiento de calor, está asegurada. De hecho funciona como un termorregulador que, gracias a la capacidad de acumulación de calor, mantiene las temperaturas del interior muy estables, evitando las puntas de calor cuando incide el sol, o las pérdidas de calor durante la noche. En la parte más inferior se debe colocar una lámina impermeable.

En épocas de lluvia la cantidad de agua debe limitarse. En estas circunstancias, el exceso de agua se puede usar para:

- Riego de zonas ajardinadas.
- Agua para servicios de inodoros.
- Agua para baldeo de exteriores.

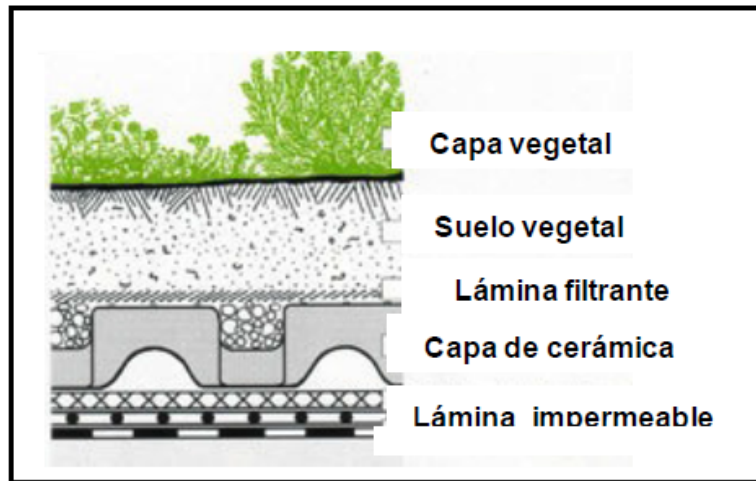


Figura 5. Estructura de una cubierta vegetal.

Materiales para pavimentos interiores

Los materiales a la vista deberían ser pavimentos de cerámica que cumplan con la condición de una extrema resistencia a la abrasión (en el caso de las zonas más transitadas), y de otros tipos en las zonas de oficinas donde las condiciones de paso no sean tan severas.

A la vez, el pavimento y el material situado por debajo de él tendrán la misión de acumular calor, es decir, convertir el suelo en un termorregulador de calor (estabilización de la temperatura a lo largo de todo el día).

Materiales para pavimentos exteriores

La elección de los materiales destinados a la formación de los pavimentos exteriores deberían cumplir con las siguientes premisas:

- La acumulación de calor.
- El color del material y su albedo.

La selección de los materiales destinados a pavimentos exteriores se deben estudiar bajo dos aspectos:

- Zonas de bajo, o nulo, tránsito. En ellos se debe optar por un material ligero y poroso, de manera que acumule poco calor y no contribuya al efecto de la isla de calor.
- Zonas de alto tránsito. En ellas el factor que debe primar es la resistencia a la abrasión. Ello supone un material denso y, por tanto, conductor y acumulador de calor. Teniendo en cuenta la

radiación solar (según la latitud), sólo es posible jugar con la textura externa y con el color: cuanto más claro, mejor.

Los pavimentos para exteriores con tránsito severo deben ser de hormigón, prefabricados, usando el árido denso convencional al que se puede añadir residuo metalúrgico para aumentar la resistencia a la abrasión.

Los pavimentos con poco tránsito, también pueden ser de hormigón prefabricado. En su fabricación se puede usar (si lo hay) árido volcánico local.

En todos los casos, el empleo de residuos industriales reducen la huella de carbono y, por lo general, aportan las mismas, o mejores, propiedades físicas [17].



Figura 6. Pavimento de hormigón para exteriores.

3.1.4 La sostenibilidad y las materias primas

Muchos de los problemas ambientales de las fábricas cerámicas tienen su origen en las materias primas. Así es bastante frecuente hallar F, Cl o S en las arcillas. Durante la cocción, estos elementos darán lugar a HF, HCl y SOx. Otro componente de la materia prima puede ser compuestos carbonosos.

Otros contaminantes emitidos a la atmósfera como CO, NOx o material particulado tienen otro origen, relacionado con el proceso de cocción.

La sustancia carbonosa existente en muchas arcillas y esquistos puede ser un problema o una ventaja para el ceramista según concurren determinadas circunstancias. En la hipótesis de que la arcilla no posea materia orgánica, la adición de nutrientes tecnológicos orgánicos puede conducir a los mismos resultados (punto fundamental de esta Tesis). En cualquier caso, si la fabricación es correcta, el resultado final esperado es que casi toda la materia orgánica haya liberado su energía durante el proceso de cocción y en los ladrillos apenas queden restos de ella. Con ello se cumple un triple objetivo:

- Un ahorro de recursos minerales.
- Un ladrillo aislante, en pro de la edificación sostenible.

- Reducir la huella de carbono del material fabricado, ya que la materia orgánica aporta calor.

3.1.5 La sostenibilidad y los procesos considerados

Teniendo en cuenta que el 93% de los materiales que integran las viviendas convencionales pertenecen a las familias de la “cerámica”, vale la pena exponer la utilidad de estas tecnologías y el mundo del reciclaje.

A grandes rasgos se podría caracterizar cada una de las tecnologías de fabricación (cerámicas, vidrios y hormigones) en función de la fase amorfa, o su complementaria, la fase cristalina que posee. También hay que decir que la cerámica y el vidrio están mineralógicamente mucho más cercanos entre sí que las mezclas con cemento y cal. Sin embargo, se han incluido en un mismo diagrama en atención a que ésta es la práctica habitual en la ciencia de la valorización de residuos.

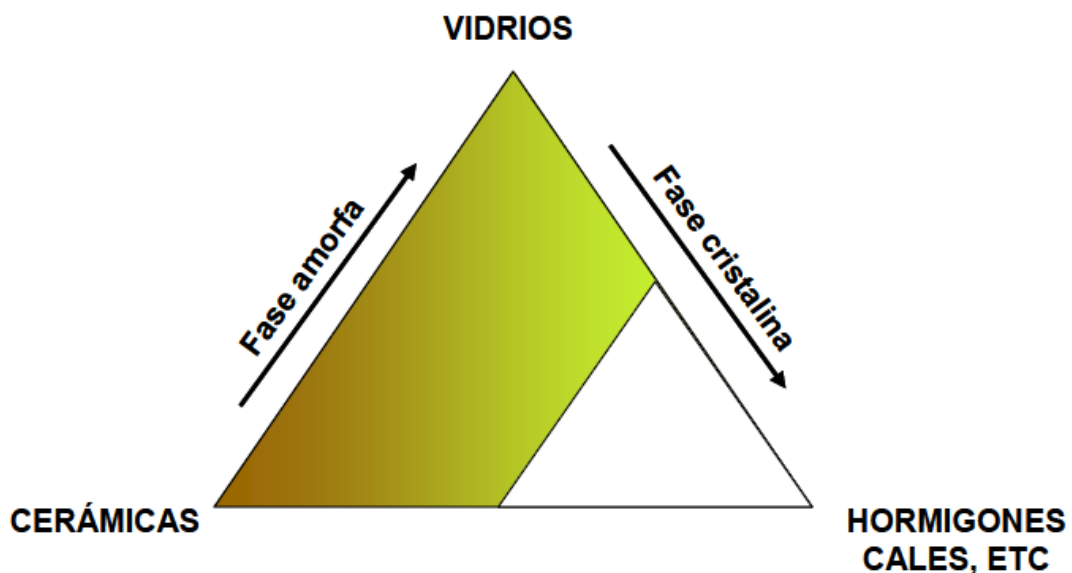


Figura 7. Las familias cerámicas en relación a su microestructura [1].

Los diferentes tipos de enlace conllevan ciertas características gracias a las cuales se pueden agrupar los materiales. Las cerámicas se basan en compuestos químicos de composición fija, formados por óxidos metálicos y no metálicos. Tienen una gran variedad de composiciones químicas que se refleja en una gran diversidad de estructuras cristalinas y amorfas. Las propiedades más destacadas son: densidad relativamente baja, resistencia mecánica moderadamente elevada, rigidez muy alta, gran fragilidad, conductividad eléctrica y térmica bajas y estabilidad química muy elevada. Su nombre proviene del término griego “keramikos”, que significa “quemado”, dado que su proceso normal de obtención requiere un tratamiento térmico o, en términos cerámicos, una cocción a alta

temperatura.

Las cerámicas incluyen gran diversidad de materiales utilizados en una gran variedad de sectores: los productos estructurales derivados de la arcilla (ladrillos, baldosas, tejas, azulejos), las porcelanas (vajillas, sanitarios), las cerámicas refractarias y aislantes (revestimiento de hornos), las cerámicas abrasivas (para afilar herramientas), los vidrios (puertas, ventanas, claraboyas...) y los materiales especiales para cerámica técnica. Además, las cerámicas participan en la elaboración de materiales compuestos, ya sean fibras de refuerzo, como partículas o materiales compuestos cerámica- cerámica [18].

Cementación, sinterización y ceramización son términos que suelen emplearse indistintamente aunque el objetivo final es el mismo: la unión de las materias primas iniciales de manera más o menos fuerte para lograr un material final, aunque el modo de conseguirlo es muy diferente.

En la cementación el elemento aglutinante es el cemento, en cualquiera de sus variantes, las resinas, los asfaltos, etc., y el medio endurecedor es específico de cada uno. En el caso del cemento es al agua. En la sinterización, término reservado a la obtención de aleaciones metálicas, el elemento endurecedor es la acción simultánea de la presión y la temperatura. En la actualidad esta acepción se ha ampliado a la fabricación de algunos materiales cerámicos, por ejemplo la alúmina sinterizada. Las reacciones son, casi exclusivamente en estado sólido. Mientras que, en el caso de la ceramización, el factor desencadenante por excelencia es la temperatura.

Mediante la cementación, se unen las materias primas usando un aglutinante que no requiere cocción o sinterizado. Una resina líquida (como el silicato de sodio, fosfato de aluminio o cemento Portland) recubre las partículas cerámicas y proporciona puentes de unión. La reacción química produce un sólido que mantiene unidas las partículas.

Cuando se añade un residuo al cemento, éste queda encapsulado en la matriz de cemento o de cemento y cal; si se ha usado también lechada de cal, a diferencia de las tecnologías antes citadas, la cerámica y el vidrio donde el elemento extraño (residuo) pasa a formar parte de la composición.

En circunstancias normales, y debido a la gran presencia de aire y temperatura que reinan en el interior de los hornos cerámicos, la mayor parte de los metales pesados aportados por los residuos se encuentran en forma de óxido, lo que favorece su incorporación a la matriz cerámica. El ejemplo más representativo es el hematites (óxido de hierro) presente en la mayoría de arcillas que, una vez cocida, entra a formar parte de la fase amorfa y tiñe la cerámica del color rojo característico de los materiales estructurales. De hecho, durante la destrucción del retículo cristalino de los minerales de arcilla, éstos se tornan muy reactivos y, en parte, funden y se inicia la producción de fase líquida. Los enlaces de las macromoléculas se rompen y los metales, u óxidos, pueden ser insertados fácilmente. Otro

parámetro a tener en cuenta es el tamaño de grano del mineral de arcilla. Cuanto mayor sea la superficie específica del material tanto mayor será la formación de fase líquida y más rápidamente se atraparán los metales (volviendo al ejemplo anterior: el ceramista sabe que con la misma arcilla ésta será más roja, una vez cocida, si tritura más la materia prima).

De acuerdo con estas premisas y partiendo de la base de que la cerámica desarrollará una abundante fase amorfa (líquida a alta temperatura) de baja viscosidad a la temperatura más baja posible, los metales más refractarios como Cr, V y, en parte Ni, tienen dificultad para oxidarse y entrar a formar parte de la fase amorfa por lo que quedarán encapsulados por la matriz. Mientras que Pb, Zn, Cd y Ni sólo volatilizarán los que se hallen en la superficie; no así los del interior, que serán englobados y pasarán a formar parte de la fase amorfa. Esto explica que, cuando se procede a un ensayo de lixiviación severo, el Cr y el V lixivian, mientras que los demás no. De hecho este comportamiento se debe a la naturaleza de los minerales de arcilla y no se observa gran diferencia entre la absorción de metales pesados en el Ecobrick® (ladrillo aislante fabricado a partir de fangos de EDAR) debido a la presencia de material combustible en su interior, lo que facilita la elevación de temperatura en el interior con el consiguiente desarrollo de la fase líquida.

3.2 EL PROCESO DE CERAMIZACIÓN

Las arcillas están constituidas por unos materiales primarios y otros secundarios. Los llamados minerales primarios son los que existían en las rocas ígneas que dieron origen a la arcilla, y que han llegado hasta nuestros días sin sufrir alteración apreciable en su composición. Los minerales denominados secundarios se han formado por diversas acciones químicas y físicas sobre algunos minerales de las rocas originales.

Desde la óptica de los nutrientes tecnológicos, las arcillas, como materia prima natural, contienen una cantidad de impurezas que pueden clasificarse en dos grandes grupos: los que afectan a toda la masa de arcilla y las de carácter puntual.

3.2.1 Bases científicas para la inclusión de nutrientes en las masas cerámicas

Desde el punto de vista cerámico la inclusión de cuerpos no arcillosos tiene ciertos límites, y se trata de evaluar las cantidades máximas de materiales ajenos (nutrientes) a la propia mezcla de arcillas que puede contener una pasta para elaborar cerámica estructural.

Dentro del conjunto de tecnologías existentes para conseguir la inertización y neutralización de los compuestos peligrosos presentes en ciertos nutrientes, la ceramización y la encapsulación representan las dos opciones estratégicas fundamentales, dado que establecen una frontera entre los

nutrientes confinados en un medio receptor y su comportamiento futuro.

Si el nutriente tecnológico entra a formar químicamente parte del nuevo compuesto su futuro comportamiento será bueno; pero si el nutriente es sólo retenido físicamente, sin cambio alguno en su estructura morfológica y/o química, quedará encapsulado y su futura evolución dependerá más del medio donde se halle que de su propia estabilidad y resistencia. En el primer caso se tratará de una ceramización, que viene a ser la verdadera inertización, mientras que en el segundo escenario se deberá hablar de encapsulación.

Siendo fangos y lodos unos de los residuos más importantes de la industria (hay que pensar que las aguas residuales van a parar a la depuradora y en ella los contaminantes son transferidos a fangos y lodos), la cerámica es una buena herramienta para valorizarlos. Sin embargo, aplicando la misma tecnología a ambos, es preciso hacer una gran distinción:

- Ceramización de fangos de EDAR (básicamente orgánicos) va a dar lugar a materiales porosos.
- Ceramización de lodos (básicamente inorgánicos) va a dar lugar a materiales densos. En este caso la naturaleza de la arcilla es fundamental para evitar la emisión de los metales presentes en el residuo.

El Ecobrick→ es un ladrillo de construcción fabricado con arcilla, fango fresco y deshidratado de una depuradora de aguas residuales y corteza de vegetales. En el presente párrafo se explicarán las bases para su fabricación [19].

La matriz silicoaluminosa amorfa es la responsable de solidificar el material cerámico cocido, en el bien entendido de tratarse de materiales cerámicos fabricados con arcillas para cerámica estructural, es decir, aquellas cuyo vehículo de cohesión es la fase amorfa que puede, fácilmente, superar el 50% en peso según del tipo de arcilla usado.

Esta fase amorfa, o vítrea, rodea aquellos minerales con punto de fusión más elevado que la temperatura de cocción o ceramización, del orden de los 1.000°C para los productos de cerámica estructural, también denominada roja puesto que la mayor parte de las arcillas empleadas son ricas en mineral de hierro. Estos minerales suelen ser cuarzo, feldespato, etc., o simplemente trozos de arcilla que debido a su gran tamaño no se han descompuesto.

El SiO₂ liberado de los retículos arcillosos descompuestos ataca al óxido de cal procedente de los carbonatos y da lugar a una serie de minerales recrystalizados como gelenita, anortita, wollastonita, etc.

Muchos de estos compuestos, si el tiempo de cocción es elevado, consiguen formar puntos de unión sólido-sólido que aumentan de manera notable la

resistencia mecánica del material. Los espacios liberados por los compuestos que se han volatilizado, en el caso de introducir residuos combustibles o materiales orgánicos, forman la porosidad, de cuya distribución y dimensiones dependerán las propiedades del producto final.

Las propiedades fisicoquímicas de un material cerámico están determinadas, básicamente, por su composición mineralógica. Esto es, la naturaleza de los cristales formados y los remanentes, su desarrollo y confinamiento en la fase amorfa o los puentes de unión entre ellos. Pero también de la calidad de la fase amorfa y, obviamente, de la cantidad, tamaño y distribución de la porosidad. En definitiva de la microestructura.

Los lodos mineros procedentes del beneficio de minerales de cobre contienen óxidos de arsénico, pentóxido de vanadio, óxidos de cobalto, etc. En este caso el proceso de valorización más adecuado sería la vitrificación [20].

Otro caso paralelo lo constituye la vitrificación de los residuos tóxicos resultantes del tratamiento de los RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos) [21].

3.2.2 Aplicaciones de las arcillas e integrantes naturales de las arcillas

Probablemente ningún material extraído de la corteza terrestre tiene tantas aplicaciones como la arcilla. A título de introducción, a continuación se listan las aplicaciones más usuales de la arcilla:

CERÁMICA: Para usarla en cerámica sus propiedades básicas han de ser la plasticidad y el endurecimiento que sobreviene cuando se realiza la cocción. De hecho, lo que vulgarmente se denomina arcilla es un conjunto heterogéneo de minerales de arcilla propiamente dichos y un variopinto grupo de otros minerales, entre los que destaca el cuarzo.

El histograma de la figura simboliza una media de la distribución de diferentes minerales que se presentan en las arcillas de interés cerámico. Las cantidades son porcentuales e indican el intervalo habitual de cada mineral (en el caso del cuarzo, del 15 al 30%, por ejemplo). En la citada figura se observa que los minerales de arcilla, en las arcillas de interés cerámico, raramente sobrepasan el 50%.

La mayoría de aplicaciones de la arcilla se encuentran en el campo de las cerámicas. La arcilla se trabaja fácilmente y luego se hornea para volverse resistente térmica y mecánicamente.

Para cerámica estructural se utiliza arcilla común. De entre los productos más usuales, puede citarse el ladrillo o la teja. También se usan un sinnúmero de otros tipos de arcilla para fabricar vajillas, sanitarios, pavimentos, etc.

Para la fabricación de fibras para aislamientos, se utiliza caolín con pequeñas cantidades de sodio, circonio y boro. Esta mezcla se funde en un horno eléctrico y el líquido resultante de la fusión se sopla y carda, llegándose a producir un material esponjoso, blanco y ligero parecido al algodón.

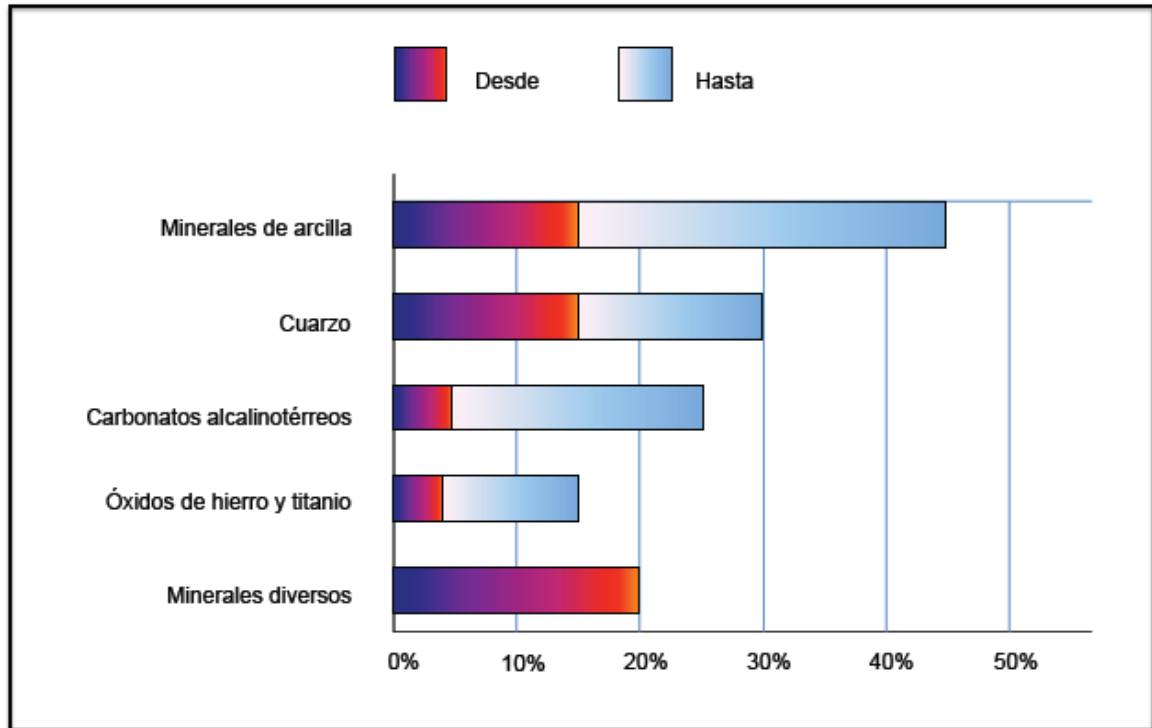


Figura 8. Distribución de minerales en arcillas rojas de interés cerámico [22].

PAPEL: El papel está formado, mayoritariamente, por una red de fibras de celulosa entrelazadas. Las irregularidades superficiales se corrigen añadiendo cargas, que además sirven para modificar el gramaje. Éstas están constituidas por caolín, talco, carbonato cálcico y resinas aglomerantes.

CEMENTO: Para la fabricación del clínker se utiliza piedra caliza y arcilla. El conjunto se calcina sobre los 1.350 °C, se pulveriza y se le añade un poco de yeso y, con frecuencia, cenizas volantes (residuo procedente de las centrales termoeléctricas). Esta mezcla recibe el nombre de cemento. Para la fabricación de los cementos blancos (aluminosos) se usan arcillas exentas de hierro.

AGREGADOS LIGEROS: También llamados áridos expandidos. Son cada día más utilizados en la construcción civil y se caracterizan por tener una estructura celular que proporciona baja densidad y capacidad de aislamiento térmico. La baja densidad se consigue a base de incorporar a la arcilla un producto orgánico que a alta temperatura formará gases y, por tanto, generará porosidad, o bien utilizar arcillas ricas en hematites.

CAUCHO: Las arcillas caoliníticas y los caolines se utilizan como cargas para

reforzar el caucho. Las características físicas y químicas de las cargas inorgánicas que les confiere el poder reforzante no están del todo claras, pero uno de los parámetros más influyentes es la superficie específica de la carga. Los caolines se dividen en duros y blandos; los primeros confieren al caucho vulcanizado mayor resistencia a la abrasión que los segundos. Los caolines duros, como especificación granulométrica, deben poseer el 80% de las partículas con diámetro menor a 2 micras, en cuanto que los blandos, sólo el 56%.

REFRACTARIOS: Para la fabricación de refractarios sílico-aluminosos y aluminosos se utilizan las arcillas caoliníticas de media ("fire clay") o alta refractariedad como materia prima. Estas arcillas, plásticas o no, deben poseer refractariedades no inferiores a 1.500°C. Todas las arcillas caoliníticas usadas en la industria de refractarios deben tener un contenido en hierro y álcalis lo más bajo posible. Juntamente con el caolín, estas arcillas se utilizan para la fabricación de chamota por calcinación a temperaturas elevadas. Chamotas que, añadidas a conglomerantes arcillosos adecuados, se utilizan en la industria de los refractarios.

AGRICULTURA: El poder adsorbente de la arcilla desempeña un papel importante en la agricultura, ya que algunos minerales de arcilla adsorben rápidamente iones minerales libres que pueden ser fácilmente cambiados por otros iones de mayor valor para las plantas.

OTRAS APLICACIONES: Se usan arcillas como ligantes de arenas para los moldes de fundiciones en la industria metalúrgica, en cargas para ciertos plásticos, y en la fabricación de tintas, ya que ciertas arcillas presentan un gran poder de suspensión e impiden que los pigmentos sedimenten. También en aplicaciones de filtraje (aceites, vinos, cerveza,...) y clarificación de agua. Otros usos son como medio impermeabilizante para canales, embalses, muros, cubetas de vertederos de basuras, etc.

La Tabla 7 proporciona una primera clasificación de los materiales cerámicos a partir de las composiciones habituales que presentan las materias primas. En la misma aparece la mineralogía, en crudo, de los principales grupos de productos cerámicos, con indicación de la temperatura media de cocción y/o de fabricación [22].

En síntesis, la arcilla está formada esencialmente por los siguientes componentes:

- Minerales de arcilla propiamente dichos, de composición a veces muy variable debido a la existencia de sustituciones reticulares de iones propios y extraños de la red cristalina. Los denominados "minerales de arcilla" constituyen unas familias bien definidas, de las cuales son representantes muy comunes la caolinita, la illita, la montmorillonita, la clorita, etc.
- Formas más o menos hidratadas de sílice, alúmina y óxidos de hierro, de manganeso y de otros elementos.

- En las pastas cerámicas la variedad de sílice más frecuente es el cuarzo, Aporta refractariedad y disminuye la plasticidad. La alúmina aporta esencialmente refractariedad. Los óxidos de cationes cromóforos colorean las pastas y, con frecuencia, aportan fusibilidad.

Tabla 7. Clasificación de materiales cerámicos según composiciones habituales [22].

PRODUCTO	T.Media (°C)	Minerales arcillosos				Minerales no arcillosos				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
LADRILLOS	1.000	xxx			x	xx	x			
AZULEJOS	1.020	xxx			x	xx	x			x
PAVIMENTO - Gres	1.140	xx	xx		x	xx		x		x
" - Gres- Rústico	1.240	xx	xx		x	xx		x	xx	x
LOZAS	1.050		xx	xx		xx		xx		xx
SANITARIOS	1.250		xx	xx	xx	xx		xx	xx	x
PORCELANA - Mesa	1.300		xx	xx	xx	xx		xx		xx
" – Técnica - Eléctrica	1.350		xx	xx	xx	xx		xx	xx	xx
REFRACTARIOS	>1.300		xx	xx	xx	x			xxx	x
FIBRAS CERÁMICAS	>1.500			xx		xx				x
VIDRIO	>1.400					x x x	x			x
ESMALTES	>1.300					x				x x
VITROCERÁMICOS	>1.400									x x
CERÁMICAS AVANZADAS	>1.500									x x x

1- Arcilla illítica
4- Otras arcillas
7- Feldespato

2- Arcilla Caolinítica
5- Cuarzo
8- Chamota

3- Caolines
6- Calcita
9- Varios

- Minerales en forma de áridos (limos), que a veces suelen estar como partículas finísimas. En las pastas cerámicas se comportan como desgrasantes. Facilitan el secado y si tan finas son las partículas, en función de su naturaleza pueden llegar a fundir en cocción (caso del cascote: ladrillo cocido rojo como nutriente tecnológico).
- Carbonatos, en diversos grados de dispersión, que oscilan entre la granulometría ultrafina hasta concentraciones nodulares en las propias canteras ("caliche"). Si bien en cocción el comportamiento de los carbonatos es el mismo, se desintegran, y el resultado final es muy diferente en función del tamaño de partícula del carbonato.
- Sales solubles. Provocan eflorescencias en el material cocido y alteran las características hidrodinámicas de las barbotinas.
- Materias orgánicas y residuos carbonosos. Provocan porosidad y, en las cerámicas esmaltadas, pinchados y defectos en los esmaltes.

De esta descripción se deduce que existen infinidad de nutrientes tecnológicos para ser incluidos en las pastas cerámicas, dada su similitud con los componentes naturales de la arcilla.

Las arcillas, como materia prima natural, contienen una cantidad de impurezas que pueden clasificarse en dos grandes grupos: los que afectan a toda la masa de arcilla y las de carácter puntual.

Entre las primeras, las más habituales, se encuentran las sales solubles (sulfatos, cloruros y carbonatos) y la materia orgánica. Una cantidad importante de sales solubles provoca eflorescencias en el material acabado. La presencia de iones de carácter floculante, como SO_4^{2-} y Ca^{2+} en ciertas cantidades (<0,1%) puede ocasionar una deficiente defloculación de la barbotina.

La materia orgánica suele tener consecuencias más nefastas en la fabricación, ya que da lugar a la formación de corazón negro [23] en el interior del cuerpo, pinchazos y otros defectos en la superficie de la pieza, pudiendo llegar a producir grandes deformaciones e hinchamientos. Su origen es diverso: lignito, ácidos húmicos, resinas, ceras, aceites, etc.. Para simplificar y a efectos cerámicos, la materia orgánica se puede reducir a dos grandes grupos:

- Partículas de cierto tamaño (>50 μm), como el lignito. Ocasionan una porosidad elevada y pueden provocar defectos sobre los esmaltes.
- Partículas de tamaño coloidal, que recubren la superficie de la partícula de mineral de arcilla, aumentando su plasticidad y su resistencia en crudo. Este tipo de impureza suele actuar como defloculante.

Las impurezas de carácter puntual que se presentan en las arcillas pueden provenir de un amplio espectro de minerales. Los compuestos que para determinadas arcillas se catalogan de impurezas, como los carbonatos o la mica, pueden formar parte mayoritaria y efectiva de la arcilla. En otras ocasiones, como las materias primas para la fabricación de materiales gresificados, la presencia de carbonatos puede ser nefasta. De ahí la ambigüedad del concepto de impureza. Las impurezas más frecuentes son: calcita y dolomita (tamaño > 100 μm), pirita, carbón, mica...

Las impurezas que durante la descomposición térmica emitan gases, provocarán una serie de problemas que se resumen en la formación de burbujas o en la deformación de los bizcochos. Así, las materias orgánicas no suelen tener tiempo de oxidarse en la etapa de precalentamiento, y en el interior de la pieza permanece el carbono, elemento que reduce el óxido de hierro presente a magnetita (Fe_3O_4 , de color negro) o incluso a hierro metálico (Fe). Provoca corazón negro, vitrificaciones iniciales y deformaciones en las piezas. El carbono residual puede ser estable a temperaturas próximas a 900°C, y es evidente que a estas temperaturas la mayoría de las pastas cerámicas se hallan en un estado de formación de fases amorfas, líquidas a estas temperaturas, que impiden la entrada de oxígeno, por ello el carbono suele permanecer en el seno de la cerámica. Sin embargo, para la fabricación de materiales aislantes se usa la

introducción de materia orgánica en el seno de la pasta para lograr una determinada porosidad. Esto es, precisamente, uno de los objetivos de esta Tesis.

En el caso de los carbonatos la problemática es similar. Los carbonatos se descomponen a partir de 750°C, en función de su naturaleza y estado de cristalinidad. Si el carbonato comienza a emitir CO₂ desde el interior de la pieza, en el momento en que el esmalte de la superficie comience a vitrificar puede acontecer que la viscosidad del vidrio formado sea tan elevada que impida la salida de los gases, creándose burbujas (defectos) en el interior del esmalte. Si se trata de una pasta gresificada, la presencia de carbonatos provoca problemas de formación de fases con puntos de fusión a temperaturas iguales, o inferiores, a los de gresificación, lo que se traduce en deformaciones en las piezas. Si la temperatura no es suficiente para lograr la fusión de estas fases, la formación de porosidad debida a la destrucción del carbonato es inevitable y, por definición, la porosidad es antitética de la gresificación.

La pirita, FeS₂, se descompone en un rango de temperaturas entre 300 y 650°C. El azufre pasa a SO₂ y más tarde a SO₃. Estas reacciones consumen oxígeno, que se traduce en una reducción del hematites a óxido ferroso y/o magnetita.

Otra de las propiedades que se ve afectada por la presencia de determinadas impurezas, principalmente la materia orgánica, es el color. La presencia de elementos reductores (carbono) torna los colores rojizos a parduzcos, o incluso negros. De hecho altera la mayoría de los colores, incluyendo los esmaltes.

Desde el punto de vista cerámico las inclusiones de cuerpos no arcillosos tienen ciertos límites y de lo que se trata es de evaluar las cantidades máximas de materiales ajenos a la propia mezcla de arcillas que puede contener una pasta para elaborar cerámica estructural y bizcochos sin especiales problemas. Se pueden distinguir dos grupos de contaminantes.

Materiales que aceleran la producción de líquido a alta temperatura

Son aquellos que añadidos en ciertas proporciones pueden facilitar el proceso cerámico, ya que por su propia naturaleza contienen una abundante fase amorfa, o funden a baja temperatura, pero, si sobrepasan ciertos valores, su efecto será contraproducente.

Se trata de productos con abundante fase amorfa, como la alófana, las cenizas volcánicas (y cenizas volantes en el caso de nutrientes tecnológicos inorgánicos) o la propia montmorillonita, que sin poseer propiamente fase amorfa puede generar líquido a baja temperatura si el porcentaje en la mezcla se acerca al 5%.

Minerales con efectos neutros

Es obvio que se podrán añadir o estar presentes en la materia prima, en la medida que la plasticidad de la pasta lo permita. Son los feldespatos (para estos tipos de pasta), anfíboles, augitas o restos o fracciones de rocas (exentos de carbonatos). Todos estos materiales actuarán como elementos de relleno ("fillers").

Se puede concluir que la inclusión de este tipo de impurezas provoca una serie de defectos en la mayoría de las pastas cerámicas, que van desde la disminución de la resistencia mecánica a la alteración del color. Además, estos defectos se incrementan en las cocciones rápidas, puesto que los tiempos de cocción son mucho más reducidos. De todo ello se colige que cada vez es preciso llevar a cabo una cuidadosa selección y homogeneización de las materias primas.

Macroagregados de arcilla

En la naturaleza los minerales de arcilla no se presentan sueltos sino formando aglomerados o macroagregados. El grado de desarrollo de estas estructuras depende del tipo de partículas presentes y de las fuerzas de atracción y repulsión que se generan entre ellas.

La presencia de partículas con carga eléctrica de superficie permite explicar la aparición de fuerzas de superficie responsables de las interacciones entre partículas minerales, y entre las partículas minerales y los eventuales grupos de materia orgánica presente. La atracción puede ser debida a las fuerzas electrostáticas (fuerzas de Coulomb) y las fuerzas de Van der Waals. Estas últimas sólo actúan si las partículas están muy próximas y son inversamente proporcionales a la séptima potencia de la distancia.

En el caso de los minerales de arcilla las fuerzas de mayor importancia para la estabilización y formación de los aglomerados se deben a los enlaces de superficie de los minerales de arcilla entre ellas y con los demás minerales presentes.

Para el ceramista, el estudio de los macroagregados es de importancia capital. Durante la fase de preelaboración y trituration de la materia prima, la acción mecánica de la trituration no alcanza, ni de lejos, a la destrucción de estos aglomerados. Para que la acción sea efectiva se debe recurrir a la presencia de defloculantes y largos tiempos de residencia, circunstancia que no se da en la cerámica estructural. Estos macroagregados presentan muy poca superficie en comparación a la masa y, durante la cocción, muchos de ellos no llegan a reaccionar o lo hacen de forma parcial.

La reducción del tamaño de partícula es esencial para la fabricación de todo producto cerámico. La curva de distribución granulométrica puede jugar un papel fundamental para la "inserción" de espacios vacíos en el seno de la matriz cerámica, lo que altera la conductividad térmica de la pasta. Este es otro de los objetivos de esta Tesis.

3.2.3 Los procesos cerámicos y sus variedades en referencia a la adición de nutrientes

La definición de un material cerámico es siempre compleja y hay que recurrir a sus principales etapas de fabricación para facilitar la comprensión de la propia definición:

- *En crudo.* La pasta cerámica, en crudo, puede definirse como un conglomerado de diversos minerales que se mantienen unidos gracias a las fuerzas de Van der Waals, que generan la plasticidad durante las sucesivas fases de trituración, amasado, conformado y secado.
- *En cocción.* El calor suministrado durante esta fase provoca el desmoronamiento de la estructura cristalina de la mayoría de los minerales de arcilla y la aparición de una fase vítrea (amorfa), que a esta temperatura es líquida, y que se va introduciendo en los intersticios existentes entre partículas.
- *En cocido.* La cerámica está formada por un conjunto de minerales cristalinos no transformados (como acontece con el cuarzo en la cerámica estructural), otros que han recrystalizado a partir de la fase no cristalina, otros amorfos, poros de todo tipo y todos ellos aglomerados por la fase vítrea.

En la misma casilla de los materiales cerámicos se encuentran los vidrios y los cementos. Todos ellos también susceptibles de incorporar nutrientes tecnológicos pero de diversa naturaleza y procedencia.

Los vidrios, en contraste con los materiales cerámicos cristalinos, abarcan una amplia gama de composiciones. La sílice fundida necesita de la adición de óxidos para trabajarla más fácilmente.

La esencia de la formación de un vidrio estriba en la acción de los fundentes, también llamados modificadores de retículo, que desestabilizan la sólida estructura de los enlaces del formador de vidrio, el SiO_2 . Cuando ello se ha conseguido el conjunto funde de manera homogénea y después se enfría y rigidiza fuera del horno. Desde el punto de vista cerámico el factor que más diferencia a un vidrio de una cerámica es que el vidrio siempre es un material amorfo y no tiene ninguna fase cristalina o recrystalizada.

En términos elementales, en el clínker la totalidad de las reacciones tienen lugar en estado sólido y a partir de materiales cristalinos. Las reacciones en estado sólido presentan una cinética muy lenta y ello ha de compensarse con un aumento de la temperatura. Así, mientras una cerámica convencional se consigue a temperatura próxima a 1.000°C , un horno de clínker sobrepasa los 1.350°C .

En estado natural la inmensa mayoría de los minerales son cristalinos. La aportación de calor durante la cocción cerámica, etapa reina del proceso, desestabiliza las uniones atómicas y se pierde la estructura regular o

cristalina. A partir de este momento la aparición de fases metaestables desencadena una serie de procesos y reacciones típicas de los procesos cerámicos.

Ceramización y formación de porosidad

El proceso cerámico consiste en una serie de subprocesos que se inician en una trituración de la arcilla para que al aumentar la superficie específica y la aparición de la plasticidad se permita su conformación.

En esta primera etapa es preciso distinguir entre los poros intragranulares que proceden de la propia naturaleza de la arcilla y los intergranulares que tienen su origen en la distribución granulométrica de la arcilla triturada.

La Figura 9 muestra las diversas etapas del proceso de ceramización. La primera figura esquematiza la diferenciación de los tipos de poros. A medida que la temperatura va en aumento, la formación de fases amorfas, líquidas a esta temperatura, diversas reacciones en estado sólido van estrechando el tamaño de los poros hasta convertirlos en porosidad cerrada, o interna.

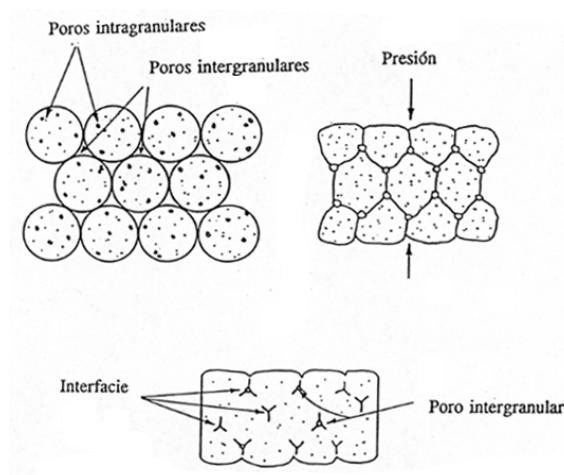


Figura 9. Eliminación de poros y vitrificación [24].

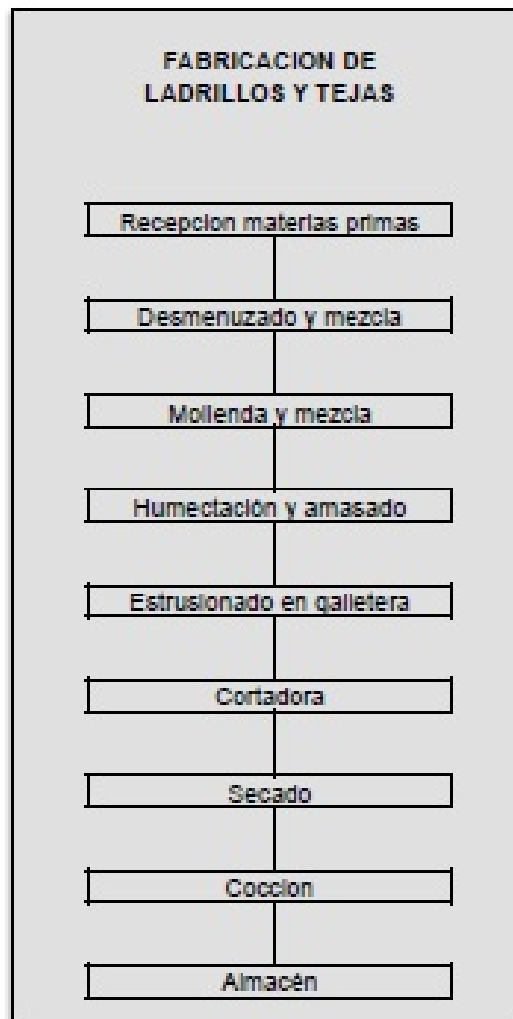
En la fase de conformación la presión aplicada origina deformaciones y reduce la porosidad intergranular. Pero es, sin duda, en la etapa de cocción donde se perfila la estructura definitiva de la porosidad.

En el decurso de la cocción los enlaces atómicos ceden y se inicia la formación de fase amorfa, parte de la cual funde y el líquido se va introduciendo en los intersticios de manera que va reduciendo el volumen de poros. A la salida del horno el producto cerámico presenta una porosidad cerrada que, básicamente, procede de los poros intergranulares y unas discontinuidades fruto de las reacciones en estado sólido que acontecen en los bordes de grano. Los poros situados en la superficie dan lugar a la porosidad abierta.

Por la calidad, cantidad y distribución de los poros condiciona y clasifica los productos cerámicos [25].

3.2.4 El proceso de formación de un ladrillo

Las principales etapas de la fabricación de un ladrillo cerámico son las indicadas en el esquema siguiente:



Los apartados siguientes se destinan a describir cada una de estas etapas. Esta Tesis ha creído que este apartado, bien conocido por el doctorando, fuese extenso para justificar, más adelante, la etapa experimental.

3.2.4.1 La preparación y tipología de las arcillas

En la fabricación de la cerámica la elección y preparación de la arcilla es un factor determinante, ya que:

- La mezcla de arcillas, que asegura la constancia en la composición de la pasta en periodos más o menos largos de tiempo.
- La reducción del tamaño, que aumenta la superficie específica y favorece la homogeneización.

Existen determinados parámetros que son cruciales para prevenir el comportamiento cerámico de una determinada especie mineral. Una de ellas es el estado de cristalización y su consecuencia más o menos inmediata, la superficie específica.

Otra de las características que ayuda a la identificación de una determinada especie mineral es la capacidad de absorción de agua. Según la distribución granulométrica o de la perfección y naturaleza del tamaño de grano de los cristales presentes, el mineral adsorberá más o menos agua. En principio cuando mayor es la superficie específica, mayor será la capacidad de adsorción. La Tabla 8 refleja los porcentajes de adsorción teórica de agua de las principales especies minerales.

Tabla 8. Adsorción de agua de los minerales de arcilla [24].

MINERAL	% de agua
Caolinita	9 - 55
Halloysita	30 - 50
Illita	15 -40
Montmorillonita	80 - 250

La superficie específica afecta tanto a la capacidad de adsorción de agua como a la plasticidad. A mayor superficie específica mayor plasticidad. No obstante, la temperatura de ceramización no está tan directamente relacionada. Las reacciones que tienen lugar en la cocción cerámica comienzan siendo reacciones en estado sólido, cuanto mayor sea la superficie específica, mayor grado de reaccionabilidad. Esto es cierto en líneas generales pero el factor composición química juega un papel determinante. Así, determinadas especies de halloysita presentan una elevada superficie específica, en cambio su temperatura de ceramización es elevada en consonancia con su contenido en alúmina.

La Tabla 9 muestra el valor estándar de la superficie específica de los principales minerales de arcilla en comparación con áridos normalizados (los conglomerados de arcilla se hallarían cercanos a los limos).

La variación tan grande del intervalo de la caolinita depende de su estado cristalino. Si el mineral está muy bien cristalizado, los cristales serán grandes, perfectos y precisarán de poca agua, y la masa será poco plástica. Si por el contrario el mineral está mal cristalizado, su estado de subdivisión será grande, la superficie específica mucho mayor y absorberá mucha más agua, con lo cual la masa también será más plástica. A la vez, un mineral mal cristalizado es más reactivo.

Tabla 9. Tipo de mineral de arcilla y superficie específica [24].

TIPO DE MINERAL	Superficie específica (m ² /g)
Arena gruesa	0,01
Arena fina	0,1
Limo	1,0
Caolinita	5 - 100
Illita	100 - 200
Vermiculita y estratificados	300 - 500
Montmorillonita	700 - 800

En líneas generales, se puede afirmar que la caolinita y la illita necesitan cantidades similares de agua, mientras que la montmorillonita necesita mucha más.

Minerales no arcillosos más habituales en las arcillas de interés cerámico

Los minerales no arcillosos más comunes en las arcillas de interés cerámico se muestran listados en la Tabla 10.

Tabla 10. Minerales no arcillosos en arcillas de interés cerámico [24].

Mineral	Fórmula química
Cuarzo	Si O ₂
Calcita	Ca(CO ₃)
Hematites	Fe ₂ O ₃
Pirita	Fe S ₂
Yeso	Ca [SiO ₄] * 2 H ₂ O
Microclina	K [Al Si ₃ O ₈]
Albita	Na [Al Si ₃ O ₈]
Nefelina	(Na , K) [Al Si O ₄]
Corindón	Al ₂ O ₃
Gibbsita	Al (OH) ₃

La arcilla está formada esencialmente por los siguientes componentes:

- 1- Minerales de arcilla propiamente dichos, de composición a veces muy variable debido a la existencia de sustituciones reticulares de iones propios y extraños de la red cristalina. Los llamados "minerales de arcilla" constituyen unas familias bien definidas, de las cuales son representantes muy comunes la caolinita, la halloysita, la illita, la montmorillonita y otros.
- 2- Formas más o menos hidratadas de sílice, alúmina y óxidos de hierro,

de manganeso y de otros elementos.

En las pastas cerámicas la variedad de sílice más frecuente es el cuarzo. Aporta refractariedad y disminuye la plasticidad. En pastas vitrificables puede provocar roturas en el enfriamiento. La alúmina aporta esencialmente refractariedad. Las pastas con alúmina tienen una temperatura de ceramización mucho más elevada. Los óxidos de cationes cromóforos colorean las pasatas y, con frecuencia, aportan fusibilidad.

3- Minerales ligeros y pesados, en forma de arenas, que a veces suelen estar como partículas finísimas. En las pastas cerámicas se comportan como desgrasantes. Facilitan el secado y si tan finas son las partículas, en función de su naturaleza pueden llegar a fundir en cocción (caso del cascote).

4- Carbonatos, en diversos grados de dispersión, que oscilan entre la granulometría ultrafina hasta concentraciones nodulares en las propias canteras. Si bien en cocción el comportamiento de los carbonatos es el mismo (se desintegran), el resultado final es muy diferente en función del tamaño de partícula del carbonato.

5- Sales solubles. Provocan eflorescencias en el material cocido y alteran las características hidrodinámicas de las barbotinas.

6- Materias orgánicas y residuos carbonosos. Provocan porosidad y, en las cerámicas esmaltadas, pinchados y defectos en los esmaltes.

Es obvio que para la formulación de muchas pastas cerámicas debe incorporarse materiales no arcillosos, ya sea por imperativos de las arcillas disponibles o bien para potenciar una determinada característica de la pasta o, mejor, del material cerámico a fabricar [24].

Efectos cerámicos de los minerales no arcillosos

No todos los minerales no arcillosos tienen la misma importancia, desde el punto de vista cerámico, cuando se hallan inmersos en una arcilla. En el presente apartado se analizan brevemente los efectos más sobresalientes de los principales minerales no arcillosos sobre las propiedades físico-químicas de la pasta.

Cuarzo

En primer lugar hay que comenzar estudiando los efectos del cuarzo, puesto que este mineral se halla presente en casi todas las arcillas. Al cuarzo mezclado con los minerales de arcilla se lo denomina cuarzo libre.

Como componente, el cuarzo se incluye en formulaciones de pastas cerámicas que deban ceramizar a alta temperatura, como es el caso de la porcelana. A tales temperaturas, por encima de 1.250°C, si el tamaño del cuarzo es muy pequeño, puede ser atacado por la fase amorfa e integrarse en

la estructura. En este sentido es frecuente emplear arcillas con gran contenido en cuarzo, ya que el tamaño de grano del cuarzo contenido en la arcilla suele ser mucho más reducido que el cuarzo como mineral externo.

La circunstancia más frecuente es que el cuarzo se halle en el interior de una pasta en la que, desde el punto de vista químico, no intervendrá. En estas circunstancias el comportamiento del mineral se halla resumido en la tabla siguiente.

CUARZO LIBRE

- Aumenta la refractariedad. En pastas cocidas a menos de 1.000°C suele ser inerte.
- Reduce la plasticidad y la contracción en secado.
- Aumenta el coeficiente de dilatación.
- Reduce la resistencia mecánica en crudo y en seco.
- Reduce la contracción y aumenta la porosidad en cocido.

Carbonatos

Después del cuarzo, los carbonatos, en particular el carbonato de calcio $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ son los minerales no arcillosos más comunes en las arcillas de interés cerámico. La caliza y el carbonato de magnesio son muy poco solubles en agua. No obstante, en muchas formaciones de arcilla la caliza se halla formando nódulos (caliche) cuyas consecuencias son nefastas en la fabricación de los materiales cerámicos.

El comportamiento cerámico del carbonato cálcico depende de su granulometría. Si el tamaño es fino, como acontece cuando el carbonato se ha formado a la par que el mineral de arcilla, durante la cocción forma fases estables resistentes y este tipo de arcilla es, con frecuencia, muy buscado. En cambio, en pastas gresificadas o vitrificadas debe evitarse. En forma de nódulos siempre es perjudicial.

En líneas generales el comportamiento del carbonato cálcico, denominado simplemente cal en el léxico ceramista, es el que expone la tabla siguiente.

CARBONATOS

- Mantienen la contracción en valores muy bajos.
- Confieren un elevado coeficiente de dilatación.
- Proporcionan un amplio margen de cocción.
- Las partículas de grano grueso constituyen el caliche.

Otros minerales

Los minerales que se citan seguidamente no necesariamente están presentes en las arcillas, aunque algunos de ellos sí lo están con frecuencia. De ellos los más frecuentes son los óxidos de metales, básicamente los cromóforos, entre los que destaca el óxido de hierro.

En segundo lugar deben destacarse las sales solubles. En menor escala, y por tratarse de una sal débilmente soluble, se debe citar el sulfato cálcico y el yeso.

3.2.4.2 La reducción del tamaño de partícula en la cerámica

La trituración se lleva a cabo principalmente por cargas de compresión o impacto según la naturaleza de las materias primas. Otros factores básicos de cara a la inserción de nutrientes es la distribución granulométrica de la mezcla de arcillas trituradas.

Para fabricar cualquier tipo de cerámica es preciso llevar a cabo una trituración, que tiene por finalidad poner de manifiesto un cierto grado de plasticidad que permita el posterior conformado.

Es importante distinguir entre el tamaño de la partícula que resulta de la trituración y la granulometría, o tamaño de grano intrínseco, de un determinado mineral de arcilla. Así, una arcilla illítica común, cuyo tamaño de grano es del orden de la micra, se encuentra en la naturaleza en forma de grandes terrones que es preciso triturar para usarla en la fábrica.

El objetivo inmediato de la trituración y molienda de materiales es reducir el tamaño de un sólido con vistas a aumentar la superficie específica (para incrementar la velocidad de las reacciones sólido/sólido y las operaciones de secado), disminuir la trayectoria del soluto dentro del sólido (más rapidez), conseguir una mezcla más uniforme de varios materiales sólidos, obtener un polvo impalpable (para la aplicación correcta del material), etc. Se debe tener en cuenta que el objeto de la trituración no es sólo reducir el tamaño del sólido sino también obtener un conjunto de partículas de una determinada distribución granulométrica, entre límites muy estrechos según el caso.

La capacidad de desintegración mecánica de cualquier material depende de su dureza, estructura, agua de combinación, higroscopicidad, sensibilidad a la variación de temperatura y tendencia a la aglomeración.

La desintegración mecánica se lleva a cabo mediante los procedimientos de compresión, choque con compresión, disgregación, choque recíproco, abrasión o corte. Puede realizarse en modo continuo o intermitente, obteniendo en cada caso diferencias en la granulometría resultante.

La maquinaria que produce la reducción del tamaño se puede clasificar por la reducción, en función del material a tratar (duro, elástico, húmedo, etc.),

o por su principio de funcionamiento.

Como indica la Figura 10 a la izquierda, cuando el tamaño de todos los granos es semejante, el volumen aparente que ocupa el conjunto es muy grande. La figura simboliza la cantidad de materia y la de vacío (poros). Asimismo la figura indica la proporción relativa de granos gruesos (65%) y granos pequeños (35%) para obtener la máxima densidad de empaquetamiento.

La superficie de contacto en el primer caso es muy pequeña. Si, como expresa la gráfica de la derecha, existe una cantidad de granos finos, la superficie específica aumenta mucho.

Los procesos cerámicos son siempre, en su inicio, reacciones en estado sólido, lo que supone que las partículas deben estar en íntimo contacto y ello implica que deba lograrse una distribución granulométrica en la que la densidad de empaquetamiento sea máxima.

Cuando una materia prima sale del molino existe una cantidad de partículas que tiene un tamaño de grano comprendido en un intervalo determinado. El recuento de las mismas por tamaño define la denominada distribución granulométrica. El conocimiento de la dimensión de las partículas y de su distribución dimensional adquiere una importancia fundamental en la industria cerámica y, por extensión, en cualquier actividad que deba tratar con partículas, como, por ejemplo, el hormigón.

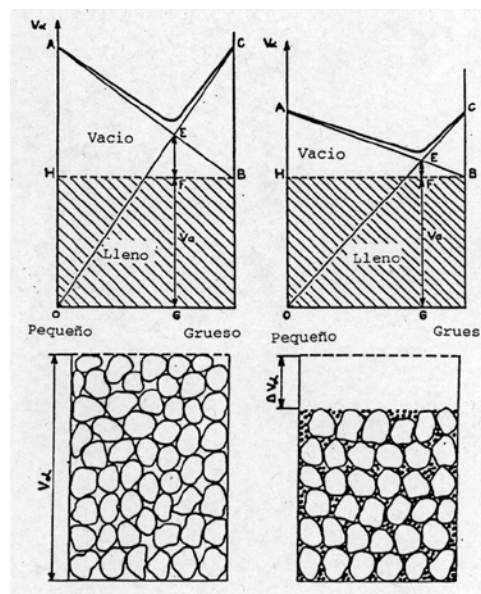


Figura 10. Tamaño de grano y volumen aparente [26].

La Figura 11 representa la curva de distribución granulométrica que proporciona la mayor compactación. La compactación es una característica fundamental para la correcta conformación de las masas cerámicas.

Para ello se parte del diámetro de grano de mayor tamaño (D) hallado en la muestra, en el ejemplo $D = 5$ mm. De hecho, no se parte de un tamaño máximo al azar, o que haya salido de la trituración, sino de una “relación” entre el mínimo tamaño de pared de la pieza a conformar y el máximo tamaño aceptable en la materia prima. Así, una regla aceptable sería aquella que permitiera un tamaño máximo de partícula equivalente a la tercera parte de la mínima dimensión de la pared de la pieza a fabricar. A partir de esta cifra se toman valores decrecientes de diámetros (x) para calcular el valor de la ordenada P (% de granos que pasa por el tamiz de abertura "x") de acuerdo con la expresión:

Una regla fácil que evita el trazado de toda la curva consiste en calcular que el porcentaje retenido por el tamiz mitad (2,5 mm) y décima parte (0,5 mm) sean, aproximadamente, el 70% y el 30%, respectivamente.

Las instalaciones de trituración de las fábricas suelen disponer de un sólo tipo de molino. Cuando se realiza una curva de distribución granulométrica sobre el efluente que sale del molino y se compara con la curva teórica expuesta, se observa que la real se aleja mucho de la teórica, lo que con frecuencia conduce a serios problemas, que con cierto desconocimiento se atribuyen al secado.

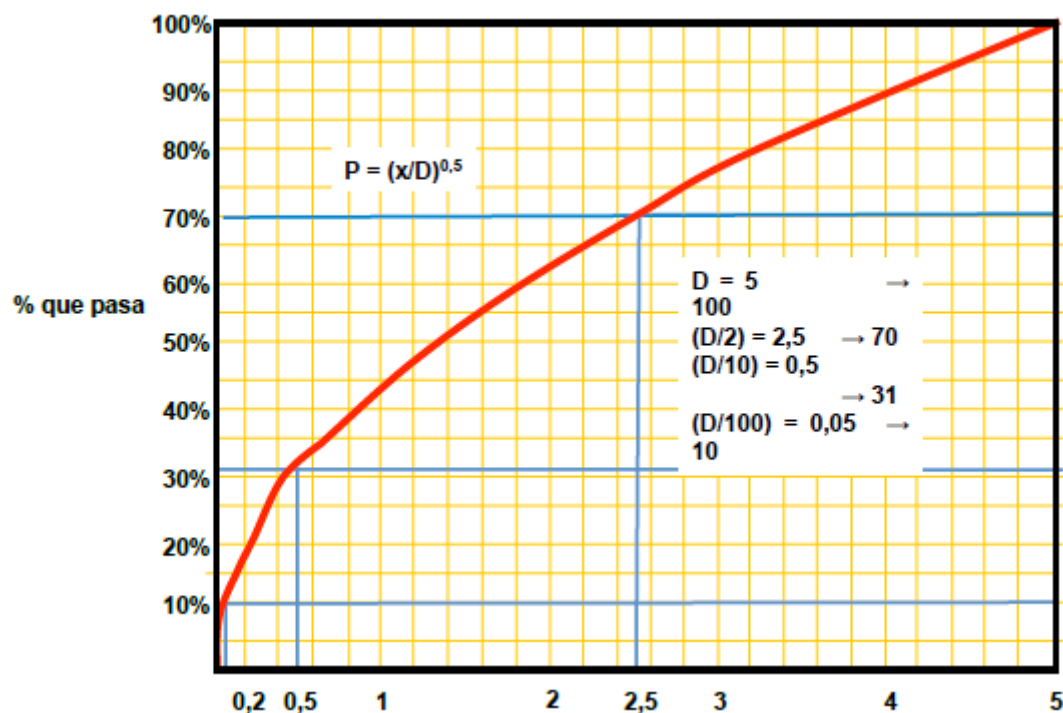


Figura 11. Curva de distribución granulométrica que da mayor compacidad

Una distribución granulométrica inadecuada supondrá una cantidad mínima de contactos entre partículas en el proceso de cocción. La deficiencia de una

mala distribución no se soluciona con una mayor presión de conformación, por cuanto los granos se hallan muy distanciados unos de otros. En la hipótesis de una mala distribución, cuando se produce la evaporación del agua durante el secado, se generan espacios vacíos que degenerarán en grietas [27].

Como enseña la curva óptima de compactación, o de distribución granulométrica, existen tantas curvas como tamaño de grano máximo permitido. Desde el punto de vista de la compactación no tiene mucha importancia, siempre y cuando se ajuste a la curva, pero el resultado en cocción es diferente.

Si las partículas son de mayor tamaño las reacciones en estado sólido que se establecen entre ellas son muy débiles, y el resultado es que muchas de ellas quedan por reaccionar, o lo hacen parcialmente. Durante la etapa de cocción, la cantidad de líquido formado es limitado y la contracción en cocción también. Por el contrario, si los tamaños de partícula son pequeños la superficie específica aumenta mucho y la cinética de reacción también, con lo que todas las partículas reaccionan, la fase líquida es importante (en cantidad y calidad) y la contracción también.

Cuando es imprescindible triturar mucho (para que el nivel de reacción sea alto), como es el caso del gres porcelánico o de las pastas cerámicas para sanitarios, para evitar que la contracción sea importante es preciso añadir desgrasantes.

En ladrillería, donde el nivel de reducción de tamaño no es muy intenso, los granos muy groseros pueden llegar a comportarse como desgrasantes (estos proceden de los macroaglomerados de la propia arcilla).

En la parte experimental de esta Tesis se torna a este concepto para evaluar la relación entre la distribución de tamaño de grano de la arcilla y la conductividad térmica del material fabricado. Efectivamente, en las conclusiones se demuestra que una distribución granulométrica que proporcione un “espacio vacío” (poros) importante conduce a una conductividad térmica menor que la que corresponde a una distribución de máxima compactación.

3.2.4.3 El conformado de los ladrillos

El comportamiento en la etapa de conformación viene determinado por la plasticidad, propiedad mediante la cual los sistemas arcilla-agua pueden ser conformados bajo presión sin grietas. El grado de plasticidad se determina por el comportamiento de flujo y la cohesión de un cuerpo cerámico. Estas propiedades dependen del contenido en mineral arcilloso de la arcilla.

En la parte experimental de esta Tesis se ha usado el prensado como medio de conformación. Por esta razón se expone sólo esta variante técnica de conformación.

El prensado en seco es la tecnología que se ha impuesto para la fabricación de pavimentos y revestimientos. Estos productos exigen un rígido control de las dimensiones. Por ello se intentó, desde hace muchísimo tiempo, la fabricación de baldosas con un contenido mínimo de agua. Este factor, junto a las ventajas geométricas de la conformación que confiere el prensado, ha hecho posible el desarrollo de esta tecnología. Parte de la finalidad de esta Tesis persigue la formación de ladrillos vía prensado en seco.

Las condiciones de flujo de la pasta para el conformado en seco son completamente diferentes a las precisas para la extrusión. En primer lugar hay que hacer mención a la llamada distribución granulométrica de la pasta de prensado. En general, estas pastas se preparan a partir de barbotina, con lo que su tamaño de grano máximo no puede sobrepasar las 100 μm , para poder elaborar una suspensión estable (barbotina).

La pasta, en forma de polvo, se introduce en el molde con una humedad que oscila del 6% al 7%. La preparación (tritución y granulación) de la misma puede realizarse por vía seca (como en el caso de la parte experimental de esta Tesis) o por vía húmeda. La primera precisa de una humectación/granulación posterior.

En el segundo sistema la pasta se tritura por vía húmeda y se granula en el mismo atomizador.

El polvo preparado se introduce en el molde de la prensa. La alimentación y el llenado del molde son operaciones muy críticas.

El prensado, que se lleva a cabo con presiones que oscilan de 250 a 500 kg/cm^2 , se realiza en varias fases para compactar y des airear el polvo. La secuencia de operaciones de prensado puede ser más o menos compleja según sea el formato a fabricar y el tipo de pasta empleada. La productividad de este sistema es, hoy en día, muy elevado y por su fiabilidad y facilidad de automatización total es el método que se ha impuesto para la fabricación de grandes series de pavimentos y revestimientos.

Para prevenir defectos, con independencia de los mecanismos de reparto y dosificación de polvo en la cavidad del molde, es imprescindible el polvo atomizado. La distribución granulométrica generada por el atomizador convierte el polvo en figuras geométricas, aproximadamente esféricas, lo que facilita en gran manera el deslizamiento del material en el interior del molde.

A la salida del molde unos cepillos limpian el dorso y, después del volteo de la pieza, la superficie vista. Ahora la pieza entra directamente en el secadero. Como sea que la pieza abandona el molde con una humedad máxima del 7% se encuentra fuera de la primera etapa de secado, y ello hace posible que se termine la operación de secado a gran velocidad sin peligro de roturas.

Altas humedades y presiones bajas originan mayores contracciones de secado por cuanto el polvo deberá ocupar el espacio dejado por el agua. Por

otra parte, a presiones moderadas de 250 kg/cm^2 , el agua hace las veces de lubricante, reduciendo el rozamiento entre partículas y consigue mayores compactaciones. Por el contrario, cuando se sobrepasa el valor de la humedad crítica el agua actúa negativamente en la compactación como consecuencia de que la aproximación de las partículas en el secado es menor de la que se lograría por el prensado de granulados menos húmedos.

Como ejemplo, el máximo valor de la compactación (80,9%) se da para una presión de 600 kg/cm^2 y una humedad del 6,6%. El resto de conclusiones que pueden extraerse son:

- El contenido de humedad óptimo para alcanzar una compactación máxima disminuye conforme aumenta la presión de prensado.
- Para una humedad de prensado determinada, la compactación aumenta al incrementarse la presión de prensado.
- Para una determinada presión de prensado, la compactación aumenta con la humedad hasta alcanzar un valor crítico. A partir del cual la compactación disminuye con el aumento de la humedad.

En resumen, las consecuencias del prensado se resumen en:

- La porosidad y contracción mínimas se obtienen a un contenido de humedad crítico, que corresponde al de máxima compactación.
- Para una determinada presión de prensado la contracción lineal y la absorción de agua disminuyen con la humedad de prensado siempre que no se supere la humedad crítica.
- Para una humedad de prensado determinada, la absorción de agua y la contracción aumentan con la presión de prensado.

Como era de esperar se constata la correlación entre la compactación en crudo y las propiedades en cocido. Así se comprueba que una mayor compactación en crudo origina una contracción y una absorción de agua menor en el producto cocido [28].

En la parte experimental de esta Tesis la presión de prensado ha sido de 150 kg/cm^2 . En algunos casos se ha llegado hasta 250 kg/cm^2 . Se ha elegido una presión relativamente baja para que, pudiendo trabajar con el sistema de prensado, la presión de conformación sea lo más baja posible.

3.2.4.4 El secado de la cerámica

El comportamiento en secado de los productos cerámicos viene determinado básicamente por el contenido mineral de las arcillas, por la distribución granulométrica y la cantidad de aditivos y nutrientes que también ejercen una influencia considerable.

Desde el punto de vista del proceso de fabricación cerámica el agua, que se ha añadido en la conformación para permitir el moldeo correcto, debe ser

eliminada en el proceso de secado antes de su ingreso en el horno. El agua precisa para poner de manifiesto la plasticidad debe limitarse al mínimo imprescindible, no solamente para mejorar el rendimiento energético del secado, sino para controlar las contracciones en secado dentro de unos valores que no produzcan grietas, fisuras o roturas en las piezas.

Se entiende por secado de un sólido la separación total, o parcial, del líquido que lo acompaña, por medios térmicos. El secado difiere de la evaporación (que también puede definirse de esta manera) en que el agua, transformada en vapor, es arrastrada por el aire, mientras que en la evaporación el líquido se elimina, en su última fase, por ebullición. Además esta técnica suele reservarse a aquellas mezclas donde la componente mayoritaria es, precisamente, el líquido, circunstancia que no acontece en la cerámica, ni incluso en las barbotinas. En cualquier caso, a medida que el sólido tiene mayor cantidad de agua, es más difícil diferenciar entre un proceso y otro.

El secado es un fenómeno de superficie. En un proceso típico de secado suelen distinguirse dos fases. En la primera el agua se halla en la superficie y se precisa poca o ninguna energía para su evaporación, y en la segunda es preciso aportar al sistema una energía extra para vencer las fuerzas de capilaridad que retienen el agua.

En el decurso del secado de una masa arcillosa, existe un agua muy fácil de extraer, sobre todo si la masa contiene cierta cantidad de desgrasante. En cambio, si el árido es escaso, o de tamaño muy pequeño y el mineral de arcilla presente es particularmente conflictivo (difícil de secar, como la montmorillonita), el conjunto dificultará el paso del agua hacia la superficie. El proceso de secado se agravará en la segunda etapa.

Al principio del secado, cuando los poros están llenos de agua y las partículas sólidas se hallan rodeadas de una película de líquido, la pieza presenta una contracción que en cantidad es igual al volumen de agua evaporada en la superficie. Progresivamente las partículas se van aproximando y la contracción aumenta a medida que la evaporación sigue su curso.

En una segunda etapa, esquematizada en la Figura 12, las partículas entran en contacto y el agua (simbolizada por la trama) se halla en el interior de los poros. La migración de agua no tiene lugar si la superficie no está seca y el interior húmedo. La velocidad de evaporación no es la misma que en la etapa anterior y la contracción también es menor. A medida que el cuerpo va quedándose sin agua, el volumen que ocupaba ésta provoca que las partículas vayan acercándose entre ellas aumentando la contracción.

La naturaleza de la porosidad formada en el secado es del tipo abierta. Desde el punto de vista cerámico es una cualidad perseguida para la etapa siguiente: la cocción. Durante la misma la eliminación del agua perteneciente al retículo cristalino de los minerales de arcilla, así como otros componentes no arcillosos, como el CO_2 procedente de la descomposición de los carbonatos, se verá facilitada por la presencia de esta porosidad.

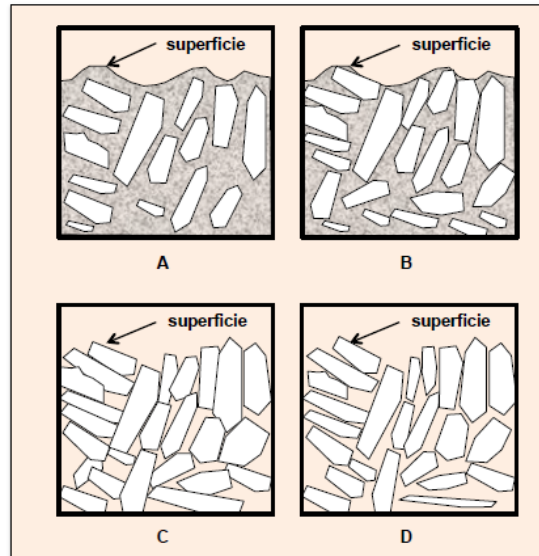


Figura 12. Primera fase (A y B) y segunda fase (C y D) de secado [29].

Las etapas del secado

Las diferentes fases de la eliminación del agua y su relación con la contracción son de vital importancia para el ceramista. Existe la creencia de que el secado es una etapa con un consumo energético elevado y debe facilitarse aire caliente desde las primeras horas del secado. Con ello suele lograrse el efecto contrario. Como que la mayor parte de los secadores no presentan una distribución de temperaturas homogénea (corrientes de aire estratificadas) una parte del material se seca más rápidamente y empieza la contracción antes que otras zonas de la misma pieza, con lo que sobrevienen las roturas.

Lo aconsejable es conseguir una correcta circulación de aire a baja temperatura en la primera etapa del secado, e ir aumentando progresivamente la temperatura para adentrarse de manera suave en la segunda etapa [30].

La primera fase, la eliminación del agua contenida en los poros con gran contracción de la masa corresponde a la 1ª ETAPA DE SECADO, en la que se elimina, aproximadamente, la mitad del agua total, pero con una gran contracción, prácticamente la totalidad.

La segunda etapa, eliminación del agua residual contenida en los poros sin apenas contracción, y tercera fase, eliminación del agua adsorbida en los capilares sin contracción, se suelen unir, y denominar 2ª ETAPA DE SECADO. Existen autores que suelen diferenciar la segunda etapa de la tercera. La experiencia demuestra que las curvas trazadas a partir de masas arcillosas no existe solución de continuidad entre ambas, por ello es más práctico unificarlas.

La evolución de la contracción de secado, en función de la pérdida de

humedad, viene dada por la denominada curva de Bigot. Como se ve en la Figura 13, la contracción en una pasta destinada a la monococción gresificada, puede oscilar del 3 al 8% según el tipo de mineral de arcilla presente en la mezcla. Es interesante observar que la mitad del agua de humedad, un 10%, se pierde ocasionando toda la contracción. Para el ceramista esta curva aporta una información práctica de primera magnitud pues permite conocer a partir de qué punto se ha entrado en la segunda etapa de secado y éste se puede acelerar.

Para trazar esta curva basta una balanza y un pie de rey. A intervalos fijos de tiempo (la curva es independiente del tiempo, pero se precisa tomar muestras a lo largo del proceso para tener valores representativos) se extrae una pieza (todas las probetas deberían estar en un mismo lugar del secador, para que el ensayo sea representativo), se mide y se pesa. Con ello se calcula la contracción y la pérdida de peso debido al agua evaporada.

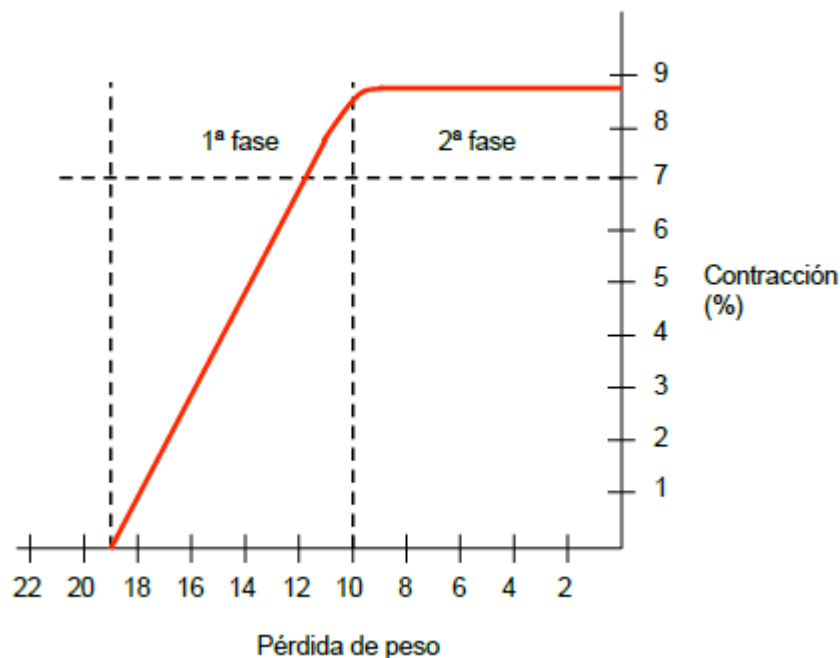


Figura 13. Curva de Bigot [29].

El punto de inflexión, que corresponde al paso de la primera etapa de secado a la segunda, llamado punto crítico, no está perfectamente definido en muchas arcillas. Este extremo se pone de manifiesto en la representación de las curvas de Bigot. En esta Tesis también se ha elegido el sistema de prensado, lo que obvia el problema de la determinación del punto crítico de secado ya que la humedad no pasa del 7-8%, es decir, se entra directamente en la segunda etapa de secado donde no hay contracción.

La velocidad de secado se expresa como la masa de agua evaporada por unidad de superficie en la unidad de tiempo ($\text{kg/m}^2\text{h}$). De todas maneras no se trata de una velocidad constante, sino de la media entre la velocidad durante la primera etapa (más lenta, ya que hay más contracción) y la segunda

etapa, que puede ser mucho más rápida.

Siguiendo con la velocidad de secado, se denominan factores endógenos aquellos que dependen, casi de manera exclusiva de la materia prima. La Tabla 12 muestra la velocidad de evaporación de agua en diversos materiales.

Como dato importante cabe resaltar que el carácter de ciertas arcillas conduce a que la velocidad de secado pueda ser muy elevada, otra cosa es que la geometría, naturaleza de la arcilla, naturaleza del secador, tasa de transferencia de masa de aire y de calor, así lo permitan.

Las características de secado dependen del mineral de arcilla presente y de su estado físico. A igualdad de arcilla, contraerá más aquella que tenga un tamaño de grano menor. Esto ha de ser necesariamente así, ya que una mayor trituración supone una superficie específica mucho más importante y mayor capacidad de adsorción de agua.

Tabla 12. Velocidad de evaporación en algunos materiales [29].

Material	Kg/m ² h
Agua	2,7
Pigmento blanco	2,1
Limaduras de latón	2,4
Arena fina	2,0 a 2,4
Arcillas	2,3 a 2,7

Paralelamente, una distribución granulométrica más fina indica que la porosidad será más tortuosa y angosta. O sea, que los caminos de evacuación de agua serán más complicados. Para facilitar un buen secado, es preciso una combinación de poros grandes, medios y pequeños.

Si la arcilla presenta problemas de secado, hay que recurrir a la acción de los desgrasantes. Éstos son sólidos inertes (la mayoría de las veces siguen siendo inertes en cocción) que se mezclan con la arcilla para mantener caminos de salida cuando se ha iniciado la última etapa de secado y la contracción es mínima [29].

La adición de desgrasantes a una arcilla aumenta la conductibilidad capilar, y las velocidades de secado que pueden esperarse son más elevadas. La velocidad de secado que se obtiene en una arcilla se incrementa a medida que se aumenta la cantidad de desgrasante. Además, la contracción en secado disminuye.

El principio del secado por convección, que es el habitual en la cerámica

convencional, consiste en que el medio de secado, normalmente aire caliente, pasa sobre el producto a secar, evapora el agua, absorbe y elimina la humedad.

La capacidad de absorción de agua por parte del aire viene limitada por la presión de saturación del vapor; si se sobrepasa, el excedente de humedad se precipita en forma de niebla o condensa.

3.2.4.5 Nuevos diseños de ladrillos comunes y secado rápido

Las nuevas Directivas imperantes en la edificación, obligan al diseño de bloques con muchas perforaciones. En éstos la superficie específica aumenta, lo que mejora el secado por convección. Además, el hecho que las membranas (pared) entre perforaciones sean cada vez más delgadas tiene las siguientes ventajas: pequeña diferencia de humedad (exterior-interior), escasa diferencia de contracción y poco riesgo de fisuras de secado. Un diseño de bloque como el que se representa en la Figura 14 supone que la superficie interna triplique la superficie exterior del ladrillo, circunstancia que permite acelerar el secado.

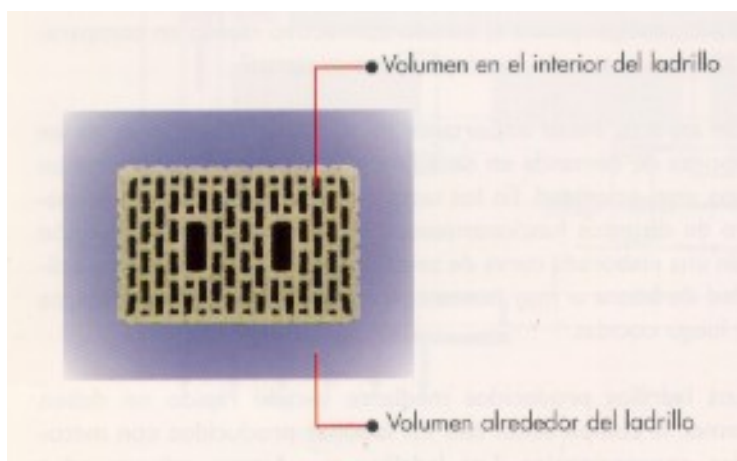


Figura 14. Bloque de cerámica perforado.

Para un secado rápido debe cumplirse que las condiciones del flujo sobre la sección transversal sea uniforme las mismas, que la velocidad del aire no sea inferior a un valor determinado y que la relación del flujo periférico con el transversal guarde cierta proporcionalidad.

Las fisuras de secado se deben a diferencias de contracción en el interior del producto crudo, y no por el hecho de contraer simplemente. Las diferencias de contracción dependen de la diferencia en la distribución de la humedad. En el secado rápido, el producto en crudo es sometido a un flujo transversal uniforme de aire de secadero, de modo que sólo pueden darse diferencias muy ligeras de humedad. Así, el secado rápido no implica un mayor riesgo de fisuras.

Con el secado rápido se pueden obtener tiempos inferiores a las 2 horas en productos que convencionalmente necesitan de 32 a 48 horas. En cuanto a la humedad residual, con el secado rápido se pueden obtener valores de 0,5% a 2,5%, mientras que con el convencional son del 1% al 2,5%. La diferencia es que con el secado rápido se puede disminuir la humedad residual alargando el tiempo de secado.

Como ventajas del secado rápido se pueden considerar: la calidad del producto no tiene ninguna diferencia con el de secado convencional, la reducción de espacio preciso para la instalación es considerable, la racionalización y acortamiento de las rutas de transporte, la simplificación de las máquinas de transporte (con el consiguiente ahorro en costes de inversión de capital), y que el consumo energético calorífico y eléctrico no es muy elevado.

Como conclusión se puede afirmar que aquellas piezas que permitan un secado rápido tendrán menos bajas en el proceso de secado que las convencionales. Esto es lógico puesto que un diseño de bloque como el que aparece en la Figura 14 tiene paredes delgadas que permiten una mayor superficie. En cambio, en un ladrillo macizo la relación superficie/volumen es muy baja y el agua tiene que atravesar toda la masa para salir a la superficie. Las posibilidades de que una parte del ladrillo se haya secado y haya realizado la contracción antes que otra parte del mismo ladrillo es muy alta y, por tanto, las probabilidades de fisuras y roturas también (con frecuencia estos problemas no se resuelven con una disminución del tiempo de secado).

La posibilidad de hacer bloques de este tipo, con la pasta adecuada, es otra de las finalidades secundarias de esta Tesis, ya que un bloque de este tipo presenta unas características de transmisión de calor muy inferiores a los ladrillos de construcción convencionales, por tanto, desde el punto de vista de sostenibilidad energética, es mucho más deseable cuando está en servicio.

3.2.4.6 La cocción como etapa final de proceso

La cocción es la etapa principal de la cerámica. Es la fase donde se desencadenan las reacciones fisicoquímicas que van a comunicar la resistencia mecánica, química, térmica, etc. que caracterizan a un cuerpo cerámico.

El calor actúa como agente desencadenante del proceso de ceramización. En las primeras etapas, hasta unos 200 °C, tiene lugar la total deshidratación de la masa cerámica. A mayor temperatura, si la masa contiene materia orgánica, ésta se descompone y los gases generados al atravesar la masa crean unos canales y dejan diferente porosidad.

A partir de 600°C, según la naturaleza de los minerales de arcilla presentes y su estado de subdivisión, se descompone el retículo cristalino del mineral arcilloso. El calor rompe el enlace que retiene el agua de constitución y se evapora de manera instantánea. El resto del mineral remanente es metaestable, y a medida que aumenta la temperatura se torna más agresivo.

A mayor temperatura una parte de él funde y ataca al resto de componentes presentes.

Unos minerales son integrados en la fase amorfa y otros, como el cuarzo que suele acompañar a la mayoría de las arcillas, permanece inalterable. Óxidos procedentes de diversos minerales son englobados en la fase amorfa y durante la fase de enfriamiento pueden recrystalizar.

De esta forma el material cerámico está formado por un conjunto de fases cristalinas, como el cuarzo que ya había entrado con la materia prima, y otras recrystalizadas, como la mullita, y todo ello aglomerado por una abundante fase amorfa.

Al someter a cocción las materias primas cerámicas, éstas sufren unas transformaciones fisicoquímicas que modifican las características y propiedades de la pasta cerámica hasta transformarla en un producto, denominado cerámico. Los factores fundamentales que intervienen en la cocción son la temperatura, el tiempo y la atmósfera del horno.

De hecho, el objetivo último del proceso cerámico es conseguir aumentar la densidad de la pasta y conferirle una resistencia mecánica elevada. La elevación gradual de la temperatura origina una serie de cambios en la morfología de la pasta cerámica. Clasificando los fenómenos en físicos y químicos, los apartados posteriores los describe por separado.

Fenómenos físicos durante la cocción

- Dilatación térmica: aumento de volumen por la acción del calor, transformación que generalmente es isotrópica. Este fenómeno se mantiene mientras la temperatura va en aumento. Lo que sucede es que cuando la fase amorfa (vítrea) es muy importante, su introducción en los intersticios reduce la porosidad y la suma algebraica dilatación- contracción es favorable a esta última y, matemáticamente, la dilatación es negativa.
- Transformaciones alotrópicas: como la que acontece con el cuarzo, la cristobalita o la tridimita al pasar de la fase alfa (estable a baja temperatura) a la beta (estable a mayor temperatura). Todas estas transformaciones son reversibles, de ahí el nombre de alotrópicas y conllevan un aumento de volumen y una reducción cuando la reacción se invierte.
- Producción de microgrietas: a partir de un sinfín de mecanismos. Las microgrietas son más frecuentes cuando la cantidad de fase vítrea aumenta. Sobre todo en el enfriamiento, cuando se produce la inversión alotrópica, un cambio brusco de volumen en el seno de una matriz bastante uniforme puede dar lugar a una discontinuidad, o grieta.
- Densificación: mediante el fenómeno físico de la difusión de los compuestos puros, sufren un crecimiento de la estructura cristalina y desaparición progresiva de los huecos. En la densificación también están presentes fenómenos químicos, como la formación de fases vítreas, sinterización, gresificación, etc.

Fenómenos químicos en la cocción

- Transformación de los silicatos: descomposición de los silicatos debido a la eliminación de agua. En pura ortodoxia la masa cerámica debería entrar seca en el horno pero, en realidad, nunca es así. La eliminación del agua de humedad no altera el curso de la cocción pero sí puede afectar a la calidad de la pieza puesto que la salida de agua en el horno se realiza a cierta temperatura, y es fácil que el agua hierva instantáneamente y ello provoque grietas o microgrietas.
- El agua de constitución es la propia de los silicatos. Al llegar a cierta temperatura, que varía en función del mineral de arcilla y del grado de cristalinidad de la misma, se rompe el retículo cristalino, y el agua se libera; normalmente ello tiene lugar a partir de 500°C. Este proceso, a medio camino entre un fenómeno físico y un proceso químico, suele incluirse entre estos últimos debido a que se trata de una descomposición que da lugar a otros compuestos. El resultado de este proceso es la creación de una fase desordenada, más reactiva, con un gran aumento de la porosidad
- Transformación de las impurezas: descomposición de los carbonatos (entre 800 y 900°C) y carbonatos ferrosos, los hidróxidos aluminicos hidratados pasan a óxidos (alrededor de 300°C), la materia orgánica se descompone gradualmente en atmósfera oxidante (entre 300 y 900°C), sulfatos de cal y magnesio, etc. Casi todas las arcillas grasas contienen algo de materia orgánica en forma de pequeñas partículas de lignito. Con una elevación de la temperatura del orden de 25 °C/h, la oxidación se completa antes de 700°C si la atmósfera del horno es oxidante.
- Creación de porosidad: por desintegración o transformación de algún mineral presente.

3.2.4.7 El curso de la densificación durante la cocción

El proceso de cocción se inicia con reacciones en estado sólido: rotura de enlaces químicos, descomposición de minerales y formación de puentes de unión, donde el calor juega un papel desencadenante de las transformaciones.

Más tarde se inicia la generación de líquido, ya que una parte de los componentes funden. Esta fase líquida es muy reactiva y acelera las reacciones ya que, a medida que aumenta la temperatura, va disminuyendo la viscosidad y el líquido se va introduciendo en los intersticios.

Todo ello conduce, como muestra la Figura 15, a una densificación de la masa. A su vez, el cuerpo adquiere una rigidez que le confiere las propiedades cerámicas características.

Las reacciones cerámicas son extremadamente lentas. Los silicatos son

minerales muy estables, no en vano son los minerales más abundantes de la naturaleza, y precisan de un fuerte precursor para iniciar las transformaciones. De ahí que las reacciones cerámicas se realicen a alta temperatura.

El calor es la energía que precisan los átomos para vibrar hasta conseguir una etapa inestable cuando se pierde el agua de composición. Ahora el retículo “pseudocristalino” es más reactivo.

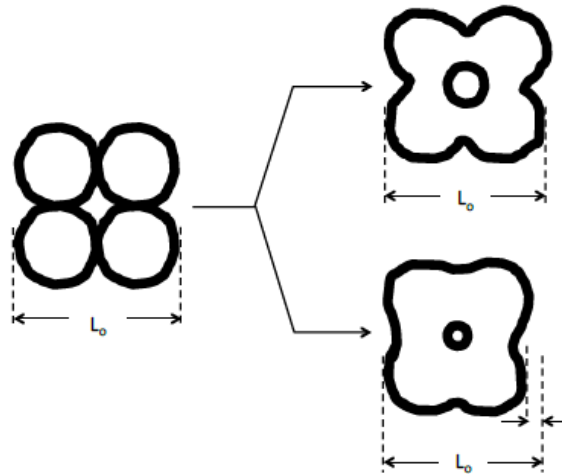


Figura 15. El proceso de densificación [31].

3.2.4.8 Las transformaciones en cocción

La humedad residual de secado se evapora en un margen de temperaturas que va desde la temperatura ambiente hasta 100°C. Esta humedad es la que ha podido absorber el material si ha estado almacenado y expuesto durante cierto tiempo a la atmósfera ambiental de la propia planta, y se denomina agua, o humedad, higroscópica.

En teoría, la cocción no contempla la cantidad de agua que pueda contener la pasta. El material debe entrar seco en el horno o con un tenor de humedad que no provoque problemas. El factor determinante es la velocidad de cocción. Así en un ciclo lento, de horas, es permisible la entrada de material con cantidades de agua elevadas. A medida que el ciclo se acorta también debe hacerlo la humedad residual. Ello es debido a que si la pieza soporta un calentamiento brusco la evaporación de agua y la presión del vapor formado supera la resistencia mecánica de la pieza y estalla.

El agua que aún queda en las partículas de arcilla, llamada coloidal o zeolítica, se elimina entre 100 y 250°C. El término zeolita proviene de una familia de minerales de arcilla que contiene este tipo de agua en forma de agua de constitución.

Casi todas las arcillas contienen materia orgánica que se oxidará en una zona posterior entre 350 y 650°C. Esto será así si las condiciones de

atmósfera reinante en el horno lo permiten; en la medida que la arcilla contenga materia orgánica es indispensable asegurar un gran exceso de aire para favorecer la oxidación. Sin embargo, uno de los factores que determina la eliminación de los restos orgánicos es la distribución granulométrica de la pasta. Si el tamaño de grano es fino, circunstancia muy habitual en las barbotinas, es muy difícil la penetración del oxígeno y, o bien la oxidación se prolonga más allá de 1.000°C o bien queda resto de carbono (en forma de coque) en la masa. En todos los diseños de curvas de cocción se procura que exista una zona de estabilización de la temperatura, alrededor de 700°C para favorecer la oxidación.

Este parámetro es fundamental para la parte experimental de esta Tesis, ya que a la pasta cerámica se le adiciona una cantidad importante de materia orgánica.

Paralelamente, entre 400 y 650°C hay una rotura de enlaces que se traduce en liberación de vapor del agua de constitución. A partir de este momento el mineral de arcilla se torna reactivo y se acelera la destrucción del retículo del mineral hasta la segregación de los componentes elementales. En términos cerámicos esto significa que se separan los óxidos, principalmente SiO_2 y Al_2O_3 . A diferencia del caso anterior, la curva de cocción no debe ajustarse a este fenómeno.

La inmensa mayoría de arcillas de interés cerámico tienen cuarzo libre. A 573°C hay una brusca transformación del cuarzo α , fase estable a baja temperatura, a cuarzo β , o fase estable a mayor temperatura. Estas transformaciones no suponen ningún problema en la etapa de precalentamiento, no así en la de enfriamiento sobre todo cuando la pasta tiene una elevada cantidad de fase vítrea, como es el caso del gres o la porcelana. En este caso ha de ralentizarse la velocidad de enfriamiento para dar tiempo a que la inversión alotrópica se realice de manera gradual y homogénea.

Posteriormente, entre 800 y 950°C se produce una descomposición de carbonatos, si la arcilla los contiene, con liberación de dióxido de carbono.

La cocción continúa a partir de 850°C, o incluso mayor temperatura en función de la mineralogía presente, empezándose a formar la fase vítrea. Esta etapa es la consolidación del material cerámico y la curva de cocción ha de amoldarse a la generación de líquido. Este comienza siendo muy viscoso pero, a medida que aumenta la temperatura, disminuye la viscosidad y se va introduciendo en la porosidad produciendo la contracción [31].

3.2.4.9 La transferencia de calor en el interior de los hornos

Si bien una parte fundamental de la Tesis consiste en la conducción del calor por el interior de la pieza, es fundamental comentar cómo accede el calor hasta el material cerámico dentro del horno.

Los hornos transmiten el calor desde las paredes y los gases de combustión hacia el material a cocer. Este calor se transmite por convección y radiación. La calidad y cantidad de calor transferido es esencial para el proceso. Para comprender bien el proceso es preciso distinguir entre ambas formas de transmisión, si bien en la realidad el calor se transmite simultáneamente por ambos sistemas.

La transferencia por convección

A baja-media temperatura (en términos cerámicos ha de entenderse hasta unos 600°C) el calor se transfiere, básicamente, por convección, que es el sistema de transmisión de calor por excelencia de los fluidos.

La expresión que rige la convección, aproximadamente lineal, es:

$$Q_c = S \cdot h_c \cdot (T_1 - T_2)$$

Donde S representa la superficie de intercambio; h_c , coeficiente de intercambio de calor por convección; T_1 , temperatura de los gases; T_2 , temperatura de la pieza. Para conseguir que el calor transferido sea máximo lo deben ser todos los factores. En la práctica es diferente. La superficie está limitada por la propia geometría de la pieza y la forma de encañe. La diferencia de temperaturas, si bien físicamente interesa que sea alta, cerámicamente no conviene puesto que puede provocar choque térmico. Así pues, el único factor susceptible de ser alterado es el coeficiente de transferencia por convección h_c .

La Figura 16 reproduce la evaluación de este coeficiente en kcal/m²·h·°C, en función de la velocidad de los gases, en m/s.

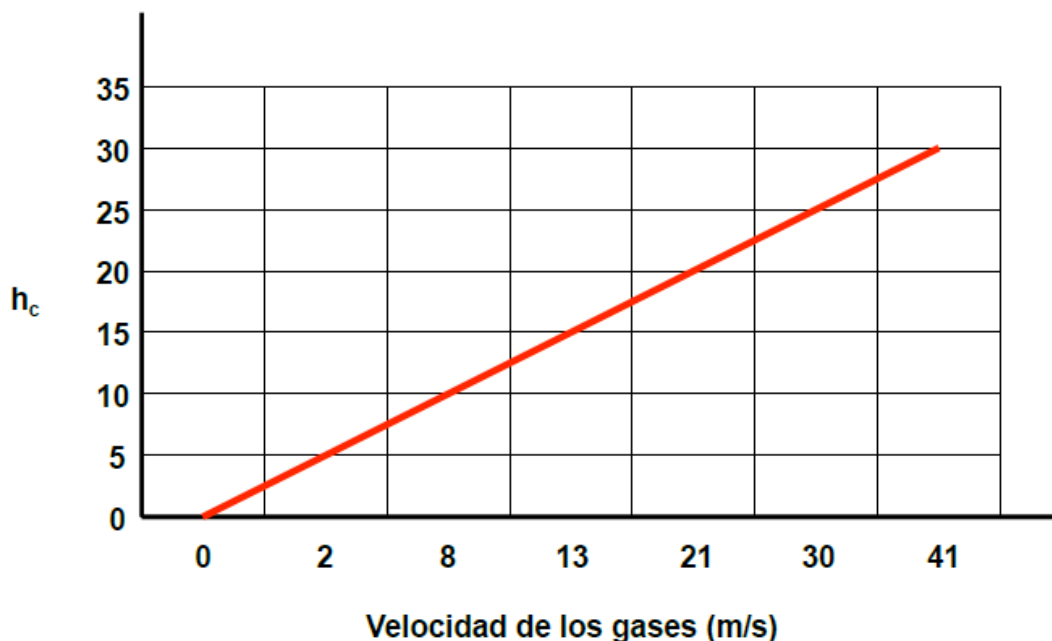


Figura 16. Evolución del coeficiente de transmisión de calor por convección [32].

De acuerdo con el gráfico de la Figura 16 la tasa de transferencia de calor por convección sólo puede incrementarse a base de aumentar la velocidad de derrame de los gases. La velocidad de circulación de los gases en el interior de los hornos es siempre inferior a 5 m/s con lo que, de acuerdo con la gráfica expuesta, el aumento del coeficiente de transmisión por convección será mínimo.

Las consecuencias prácticas que se deben extraer son:

- La tasa de transferencia de calor no se puede aumentar (de manera sensible) incrementando la velocidad de circulación de los gases.
- Para mejorar la igualdad de temperaturas de la parte alta a la baja del horno deben instalarse sistemas exteriores, como quemadores de alta velocidad o ventiladores recirculadores.
- A diferencia de la radiación, que se transmite en línea recta, la convección se adapta a cualquier geometría, lo que en el caso de un encañe muy complicado se deberá potenciar la convección.

La transferencia de calor por radiación

A mayor temperatura el calor se transfiere, esencialmente, por radiación tal y como muestra la gráfica de la Figura 17.

La expresión que rige la radiación, ya provenga de las llamas o las paredes, es:

$$Q_r = S \cdot h_r \cdot (T_f^4 - T_p^4)$$

Donde S representa la superficie de intercambio; h_r , coeficiente de intercambio de calor por radiación; T_f , temperatura del foco emisor (paredes, gases); T_p , temperatura de la pieza. Para conseguir que la tasa de transferencia de calor por radiación sea elevada, basta, generalmente, con que lo sea la temperatura del foco emisor, puesto que el valor está elevado a la cuarta potencia.

El coeficiente de transmisión por radiación depende, básicamente, del factor de emisión E, que en la mayoría de los hornos cerámicos oscila de 0,8 a 0,9. La Figura 17 muestra la evolución de h_r (en $\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$) en función de la temperatura de la pared receptora (pieza cerámica), para $E=0,9$ y una temperatura de emisión de 1.300°C .

Como es fácil de observar la transferencia por radiación, a medias y altas temperaturas, es muy superior a la de convección (con frecuencia 100 veces superior). Por tanto, desde el punto de vista práctico del ceramista:

- Se deberá prestar atención especial a la zona de precalentamiento, donde la transmisión se lleva a cabo básicamente por convección. De ello se desprende que esta zona del horno será la más conflictiva de la

cocción.

- Debe potenciarse, en lo posible, la transmisión de calor por radiación, ya que su coeficiente de transmisión es muy superior.
- No debe olvidarse que la radiación térmica se transmite en línea recta y, una forma de encañe muy complicada hace de pantalla a la radiación.

En cualquier caso ésta es la forma en que el calor llega a la pieza, pero por el interior se transmite por conducción.

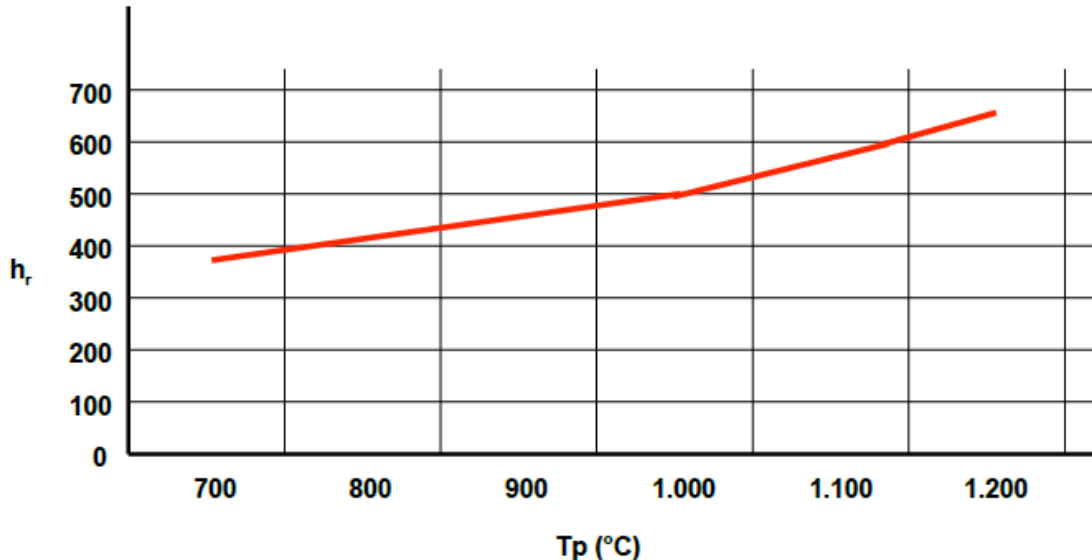


Figura 17. Evolución del coeficiente de transmisión de calor por radiación [32].

3.2.4.10 La transmisión del calor por el interior de la masa cerámica

Para esta Tesis esta parte de la transmisión del calor tiene una importancia fundamental, puesto que es el calor en el interior de la pasta el que desencadenará las reacciones cerámicas.

Si desde una óptica macro se considera la pasta, pieza seca a cocer, un cuerpo continuo, desde la física de la transmisión del calor es una auténtica carrera de “obstáculos”. Una microvisión de la pasta cerámica indica que es un conjunto de materiales de diferente naturaleza, por tanto, con parámetros físicos, como coeficiente de conductividad térmica diferente y una gran cantidad de poros. Para complicar más el tema, de manera simultánea concurren dos fenómenos:

- A medida que la temperatura aumenta la mineralogía cambia y los parámetros físicos también. Además la calidad y cantidad de poros se modifican.
- El aporte de calor desde el exterior no suele ser regular ni homogéneo en todas las partes de la pieza, con lo que los diversos cambios físicos se suceden de manera anisótropa.

Desde la periferia de la pieza el calor se transmite al interior por conducción,

con una efectividad que viene gobernada por la expresión:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C}$$

Donde α es la difusibilidad térmica, también llamada conductibilidad de la temperatura y:

- λ , coeficiente de conductividad térmica.
- ρ , densidad.
- C , calor específico.

Para conseguir una buena difusibilidad interesa que λ sea elevada, mientras que los parámetros del denominador deben ser reducidos. El problema de la cerámica es que los tres valores son una función de la temperatura y ésta va variando a lo largo de la cocción [32].

La Figura 18 muestra la distribución de temperaturas en un ladrillo calentado por su parte superior. Para cada tipo de material existirá una relación entre la velocidad de calentamiento o enfriamiento (v , en $^{\circ}\text{C/h}$), la longitud de la arista del cubo (l , en m) y la difusibilidad térmica (α , en m^2/h) que fija el máximo gradiente térmico admisible Δt para evitar el choque térmico:

$$\Delta t = 0,096 \frac{v l^2}{\alpha}$$

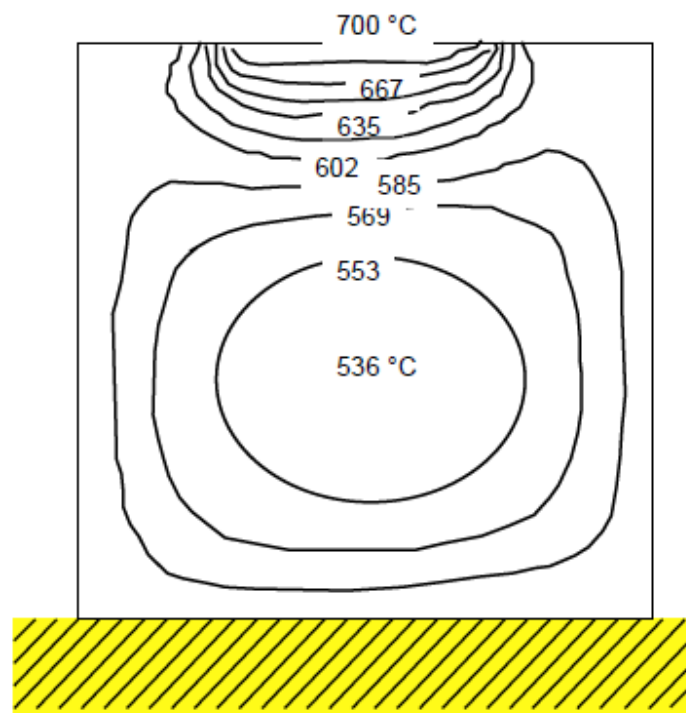


Figura 18. Distribución de temperaturas de un ladrillo calentado por la parte superior [32].

Suponiendo un espesor de $l = 0,08$ m y una velocidad de calentamiento de 475 °C/h, el gradiente térmico sería, de acuerdo con la fórmula anterior, de 127 °C, siempre que el coeficiente de conductividad térmica fuese de $0,8$ kcal/m·h°C. Si el coeficiente de conductividad térmica se reduce a $0,7$, el gradiente sería de 145 °C, valor muy coincidente con los 134 °C que muestra el valor experimental de la Figura 18.

La Figura 19 corresponde a la diferencia de temperatura que se registra entre el núcleo y la periferia para probetas confeccionadas con diferentes materias primas. En la parte derecha se observa una sección de la probeta con un termopar instalado en la periferia y otro en el núcleo. El ensayo corresponde a un espesor de 1 cm.

A medida que aumenta la temperatura del horno (eje de abscisas de la gráfica) se va registrando la diferencia de temperaturas (Δt) entre el núcleo y la periferia. Esta diferencia da una idea de la facilidad de la transmisión del calor por el interior de la masa. Así, como indica la Figura 19 la máxima desviación se observa para el caolín (70 °C) a unos 700 °C [33].

De todo ello el ceramista ha de extraer unas consecuencias, entre las que debe destacar el diseño de la pieza, en particular el espesor. De cara a la parte experimental de esta Tesis, las conclusiones de la Figura 19 tienen otra lectura:

- Máxima diferencia de temperaturas: caolín.
- Mínima diferencia de temperatura: arcilla illítica.

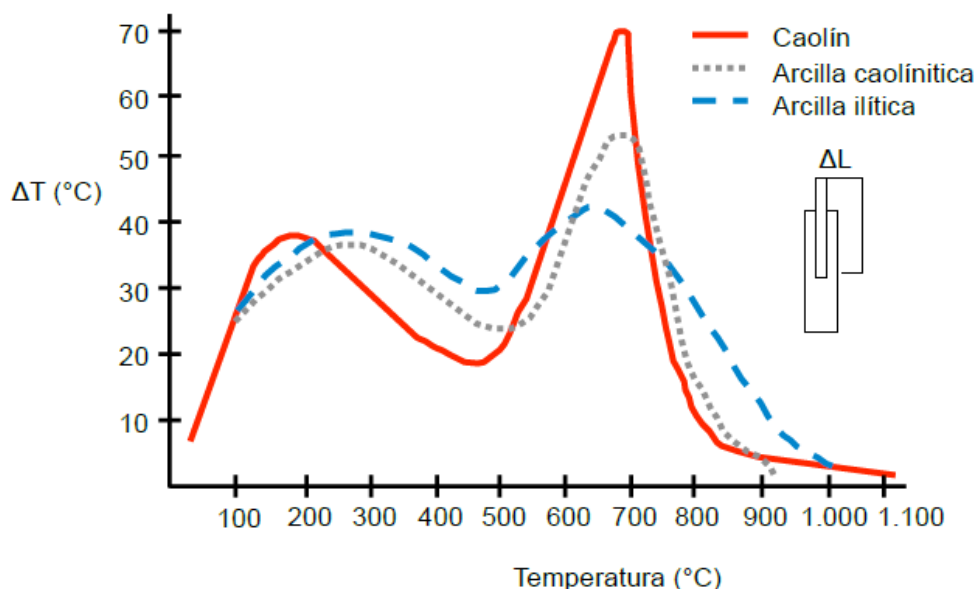


Figura 19. Diferencia de temperaturas entre núcleo y periferia [32].

La pasta base para esta Tesis es, precisamente, una arcilla illítica, puesto

que se trata de una clase de mineral de arcilla muy frecuente en la industria del ladrillo. En principio, ello va en contra ya que lo que interesa es que la materia orgánica presente en la pasta retrase su salida al exterior el máximo tiempo posible. Por otro lado, el hecho de contener materia orgánica es un factor que dificulta la transmisión del calor, lo que, a su vez, hace aumentar el gradiente entre la periferia y el centro, o en otras palabras: los gases procedentes de la gasificación de la materia orgánica abandonarán el material cerámico a mayor temperatura, que es, exactamente, uno de los objetivos de esta Tesis.

3.2.4.11 Porosidad y densidad

La distribución de la porosidad y la textura superficial de los materiales cerámicos encuentra cada día nuevas vías de aplicación para el desarrollo de nuevos materiales cerámicos, al margen de las tradicionales. Así, los materiales adsorbentes, los materiales activos, los soportes para catalizadores, los filtros, etc., deben disponer de una porosidad bien concreta. Es por ello que el estudio y la evolución de la porosidad es tan importante.

En toda cocción cerámica, por diversos motivos, se crea porosidad. A veces es la finalidad perseguida, como es el caso de la fabricación de aislantes. Por el contrario, es un problema no deseado para la fabricación de piezas de gres. El ejemplo más representativo de ello lo constituye la fabricación del gres porcelánico, donde la porosidad abierta debe ser nula.

POROSIDAD ABIERTA: También se denomina porosidad aparente. Está formada por aquellos poros que tienen comunicación con el exterior. Son los responsables de los problemas de heladicidad y de las características de aislamiento acústico. El tamaño del poro suele oscilar de 0 a 1 mm. Estos poros proceden de:

- Formación original, debido a la mala distribución granulométrica empleada.
- Salida de humedad o gases de combustión durante la cocción.
- Contracción de la masa durante la cocción.

POROSIDAD CERRADA: Es la responsable de las propiedades del comportamiento térmico. Los poros son debidos a:

- Formación original, debido al proceso de cocción.
- Originalmente abiertos pero tapados por suciedad.

POROSIDAD TOTAL P_t (O VERDADERA): Es la suma de ambas porosidades.

La relación entre la porosidad total (P_t) y la densidad puede establecerse, en tanto por uno, por la expresión:

$$P_t = 1 - \frac{d_a}{d_r}$$

donde, d_a es la densidad aparente, la que resulta de medir el volumen y pesar la pieza (masa), y d_r es la densidad real, que en el caso de una misma pasta puede considerarse una constante (se mide con un picnómetro).

Uno de los objetivos principales de esta Tesis es la creación de porosidad cerrada que es la que proporciona capacidad de aislamiento térmico del material en servicio. Por ello, en la pasta formulada, se añade una parte importante de materia orgánica.

3.2.4 12 Conductividad térmica y porosidad

El sistema de transmisión del calor por el interior de un medio sólido es, por antonomasia, la conducción. Sin embargo la naturaleza intrínseca de la microestructura cerámica obliga a enfocar este problema bajo un prisma más amplio.

Así, en la práctica cerámica, no puede hablarse de un sistema puro de transmisión de calor. La materia no es continua sino que presenta grietas, poros y discontinuidades que suponen que el calor se transmita, simultáneamente, por los tres sistemas básicos: conducción, convección y radiación. La conducción (λ') es la forma de transmisión del calor en los medios continuos y su valor varía poco con la temperatura.

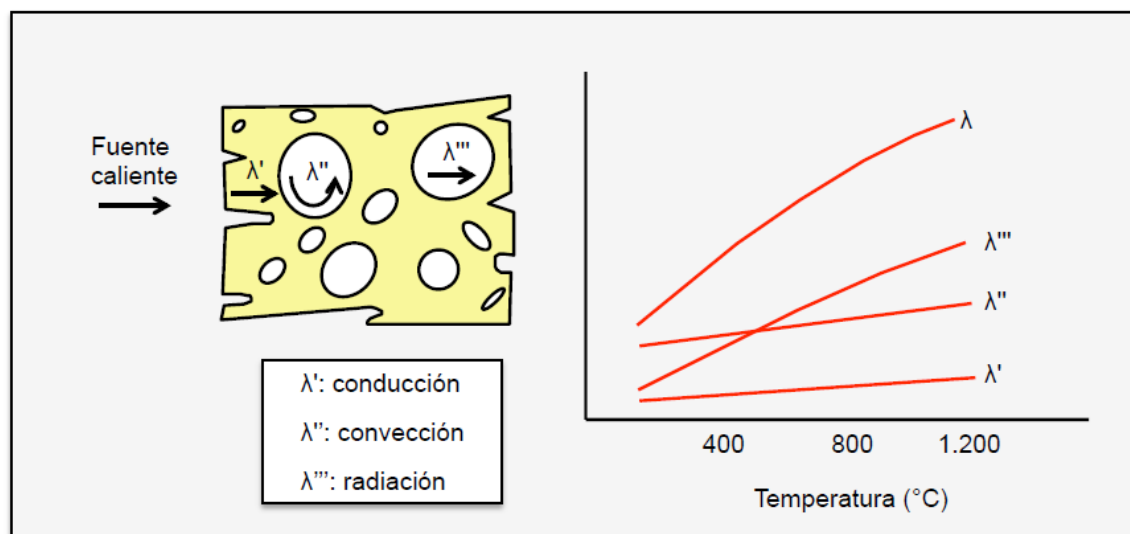


Figura 20. Porosidad cerrada y conductividad térmica [14].

Al llegar a un poro, el calor se transmite por convección y radiación. La convección (λ'') es el sistema de transmisión de calor típico de los fluidos y su valor se incrementa con la temperatura, ya que ésta hace aumentar la velocidad del gas ocluido. Simultáneamente el calor se transmite por radiación (λ''') y este parámetro sí que aumenta mucho con la temperatura. La suma de los tres efectos se denomina conductividad de un sólido.

Obviamente, el gráfico de la Figura 20 tiene tan sólo valor didáctico. La evolución de la conductividad (λ) debe determinarse para cada material. Es evidente que, para el caso de los materiales conductores, metales, el valor (λ') es mucho más elevado que en el caso de una cerámica.

La generación de porosidad en el seno de los materiales cerámicos es una tecnología habitual entre los fabricantes de productos cerámicos aislantes. Pero ha sido en los últimos tiempos que, gracias a las técnicas de medición de tamaño del poro, se ha podido desarrollar esta fabricación.

Como sea que el aire, o un gas cualquiera, es mal conductor del calor la creación de poros en un material cerámico lo hará más aislante que si estuviese exento de poros. Ahora bien, la cantidad y el tamaño de los poros son determinantes para el desarrollo de la conductividad.

Según indica la Figura 21, una cerámica con poros de gran diámetro (de 1 a 2 mm) será más aislante, o menos conductora, a baja temperatura que otra con porosidad de menor tamaño. En cambio, a alta temperatura el comportamiento es inverso. Esto se explica por el hecho de que a alta temperatura el sistema predominante de transmisión de calor es la radiación, y al encontrar poros de gran diámetro la transmisión de calor es muy rápida.

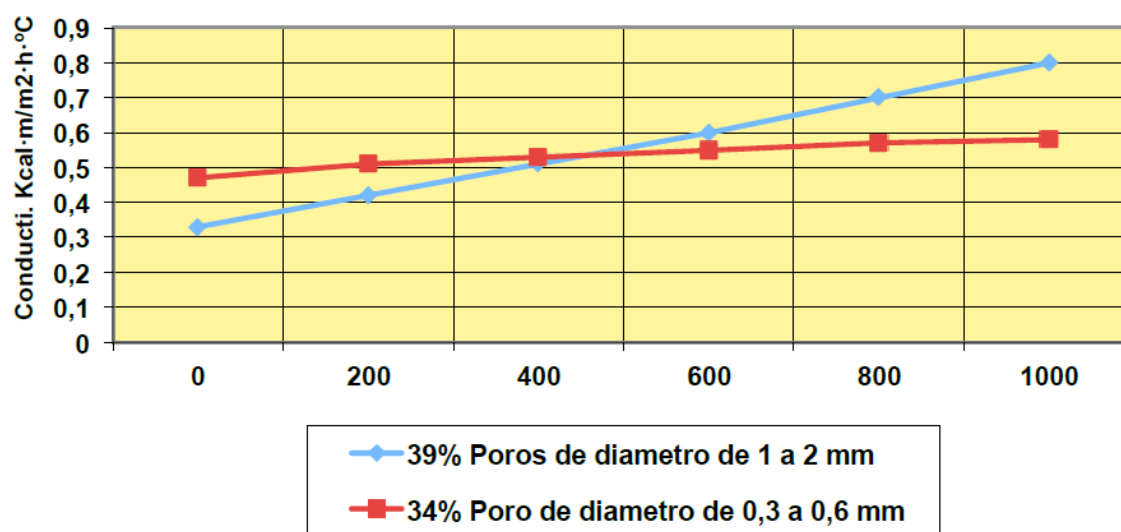


Figura 21. Conductividad térmica y tamaño de poro [14].

Este resultado es valiosísimo para el desarrollo de la parte experimental de esta Tesis, puesto que el resultado está enfocado a crear un ladrillo aislante para ser usado a temperatura ambiente, es decir, la porosidad debe ser de gran tamaño.

3.2.4.13 La desgasificación de la pasta cerámica

La salida de los gases ocluidos, o generados, durante el proceso de cocción (desgasificación) es un proceso de lo más corriente en las cocciones cerámicas y, muchas veces, es el objetivo buscado en algunos tipos de pastas. Así, en la fabricación de aislantes se pretende la formación de una gran cantidad de gases para lograr que queden ocluidos en el interior de la masa, creando, de esta manera, la porosidad buscada. Obvia decir que ello es uno de los puntos cruciales de esta Tesis.

El análisis dilatométrico se revela como una herramienta útil para el diseño de la curva de cocción óptima, sin embargo, no da información sobre los procesos de desgasificación que tienen lugar a lo largo de la etapa de cocción.

Según se indica en el análisis dilatométrico en las primeras etapas de la cocción, en particular en el precalentamiento, es posible acelerar la velocidad de calentamiento. Es, no obstante, en esta etapa donde tienen lugar los más importantes fenómenos de desgasificación de una pasta cerámica:

- Pérdida de agua de cristalización de los minerales de arcilla.
- Oxidación de la materia orgánica, entre 300 y 900°C. En algunas pastas, a estas temperaturas la superficie ya está parcialmente vitrificada y la salida de gases puede generar hinchazones, corazón negro, pinchazos, etc. Además, durante la oxidación se generan, aparte de CO_2 y H_2O , gases inquemados de un fuerte poder reductor que ayudan a acelerar los procesos de vitrificación.
- Piritas, magnetita y otros compuestos férricos: que se descomponen liberando gases de forma violenta, como SO_2 o el propio O_2 .
- Carbonatos: la descomposición de los carbonatos de tamaño inferior a 40 μm ocurre de manera masiva y completa entre 700 y 900°C, mientras que si el tamaño varía de 100 a 200 μm , la liberación del CO_2 puede acontecer por encima 1.000°C, en plena zona de fusión del esmalte.

3.2.4.14 Atmósfera interna del horno

En principio las zonas de cocción de los hornos trabajan en atmósfera oxidante, es decir que la combustión del combustible se lleva a cabo con exceso de aire, lo que da lugar a la presencia de oxígeno en la atmósfera interna.

Sin embargo, la presencia de oxígeno no es óbice para que existan gases inquemados, o reductores, como el monóxido de carbono (CO) o el hidrógeno (H_2). Existe una creencia, sin ninguna base técnica, que no pueden coexistir O_2 y CO . De hecho, a la vista de los diagramas de combustión, lo más normal es la coexistencia de ambos. A elevada temperatura, cuando se ha generado CO (ya sea por culpa de una mala combustión o expresamente), a pesar de la presencia de O_2 , la reacción se desplaza hacia el mantenimiento del CO .

El desarrollo de la parte experimental de esta Tesis tiene mucho que ver con la formación de gases e hidrocarburos resultantes de la pirólisis y gasificación de la materia orgánica insertada en la pasta cerámica.

Ambos gases (H_2 y CO) son reductores y ejercen una acción particular sobre la cerámica, tanto sobre los esmaltes como sobre la mineralogía de la pasta. En principio estos gases son muy difusibles y aceleran las reacciones de ceramización; en general ello se traduce en la formación de una mayor fase amorfa, líquida a esta temperatura, lo que puede incluso atentar contra la estabilidad mecánica de las piezas.

En la atmósfera del horno el gas de propiedades reductoras más corriente es el CO , que constituye el vector reductor más simple y fácil de obtener, lo que no excluye la existencia de otros gases para características particulares [34].

También la duración del ciclo influye en los resultados: ciclos cortos producen capas reducidas de poca profundidad (la reducción es superficial), mientras que ciclos largos permiten la penetración de la reducción, lo cual es muy importante en pavimentos y también para la consecución de los objetivos de esta Tesis.

En orden de simplicidad de utilización, se deben citar como combustibles el gas natural, el propano, etc. El fuelóleo se emplea mucho, también, pero comporta mayor manutención y vigilancia del proceso. Los combustibles sólidos conllevan una serie de dificultades y se utilizan poco, sin embargo, a menudo forman parte de las pastas como agregados, provocando efectos muy interesantes (como en la presente Tesis).

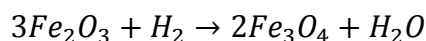
Como se ha indicado, la presencia de gases reductores acelera la formación de fase vítrea, o lo que es lo mismo, se puede obtener la misma resistencia mecánica cociendo en atmósfera reductora con una temperatura entre 20 y 60°C, inferior a la precisa en atmósfera oxidante, lo que representa un importante ahorro energético.

De la disminución del aire comburente se deriva un mayor consumo energético debido, en parte, a la imperfecta combustión (presencia de inquemados en los humos) y al mayor ciclo de cocción que generalmente es preciso adoptar. Es en este punto donde se concentran los grandes esfuerzos de la parte experimental de la presente Tesis. La liberación de gases e hidrocarburos debe llevarse a cabo a una temperatura tal que todos ellos combustionen en el interior del horno.

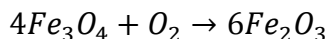
Las reacciones que tienen lugar durante la cocción son complejas y tienen una clara dependencia de la presencia y presión parcial del oxígeno presente. En cualquier caso el compuesto final será aquel que presente una energía mínima.

La presencia de gases reductores, como se ha visto, reduce la valencia del

hierro hasta formar magnetita (que es de color negro):



Durante la etapa de enfriamiento, donde siempre existe una atmósfera oxidante, se invierte la reacción:



Ahora el problema estriba en saber qué cantidad de uno u otro estará presente en el producto final. La cantidad de oxígeno preciso para conseguir esta segunda reacción es muy débil, así lo normal será que la magnetita formada sea oxidada a óxido férrico.

El gráfico de la Figura 22, muestra un ejemplo de la presencia de fases estables en función de la relación H_2/H_2O .

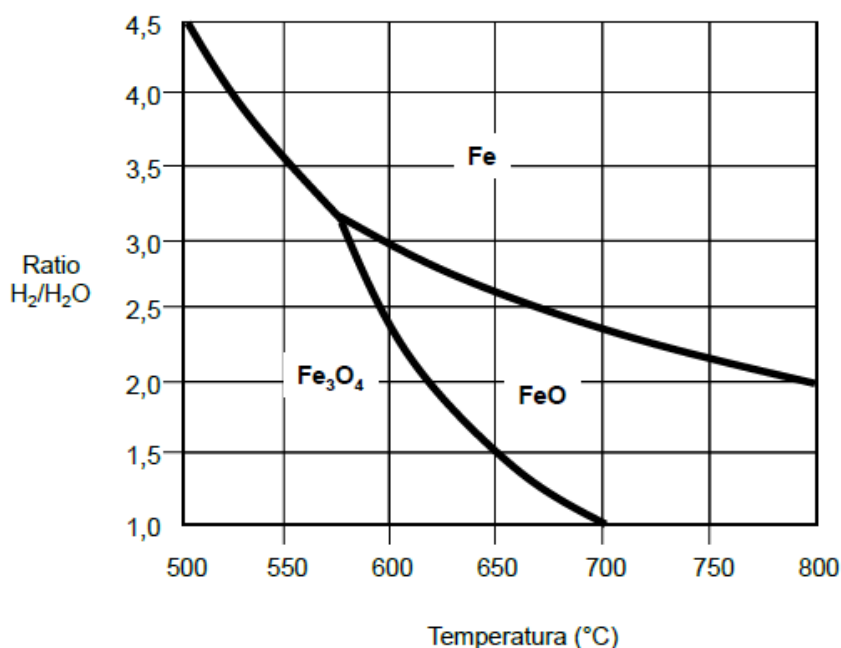
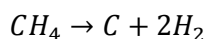


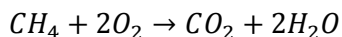
Figura 22. Estabilidad de los óxidos de hierro en función de la temperatura y la relación H_2/H_2O [32].

Ejemplo: para una relación $H_2/H_2O = 2,5$ (atmósfera muy reductora), a una temperatura superior a $800^{\circ}C$, todo el Fe será metálico. A medida que la temperatura descienda aparecerá FeO y, a la salida del horno, la única fase estable será Fe_3O_4 .

En los hornos industriales la reducción no se produce con hidrógeno, sino a partir de gas natural. No obstante, si la reducción es muy intensa, se producirá hidrógeno y carbono (hollín) que puede incluso dejar una capa negra en la superficie de la pieza:



El diagrama más concluyente es el que aparece en la Figura 23, que hace referencia al metano, como principal componente del gas natural. Para la reacción estequiométrica:



se requieren 2 moles de oxígeno por cada mol de metano, o bien $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 0,5$, que corresponde a la línea a trazo grueso. Todas las combinaciones con un cociente mayor corresponden a atmósferas reductoras.

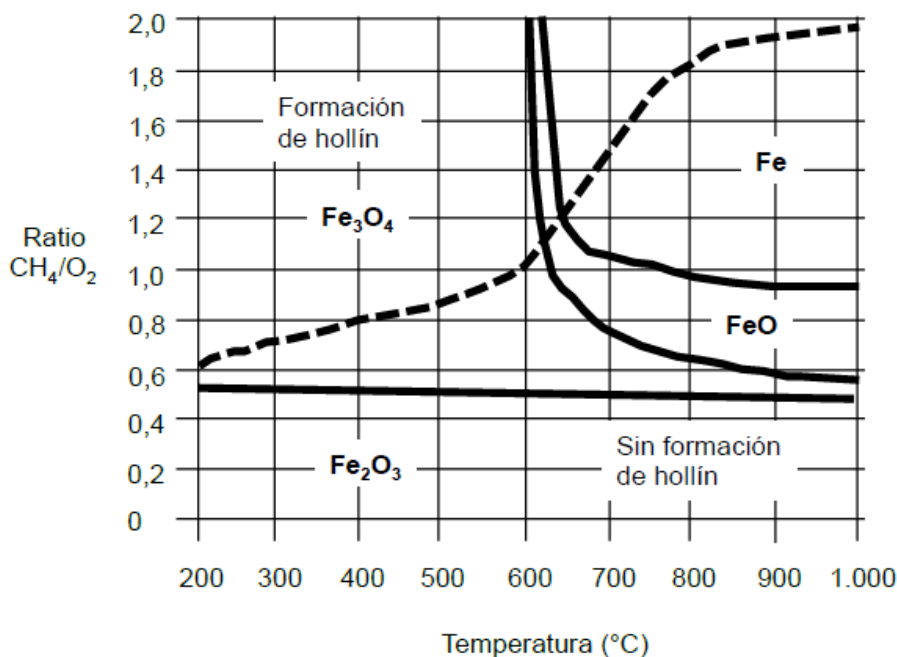


Figura 23. Estabilidad de los óxidos de hierro en función de la temperatura y la relación molar CH_4/O_2 [32].

Como demuestra el diagrama de la figura, trabajando en estequiometría hay presencia de Fe_2O_3 a cualquier temperatura. También se deduce que para un defecto de oxígeno del 10% ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 0,55$), Fe_3O_4 es una fase estable en toda la gama de temperaturas, si bien la importante es la temperatura ambiente.

En el desarrollo de la presente Tesis estos conocimientos son importantes, ya que en los gases e hidrocarburos que emanan de la pasta cerámica existe: hidrógeno, metano, etano, monóxido de carbono, hollín, etileno, etc.

3.2.5 La formación de fase amorfa en el proceso cerámico

Las reacciones en estado sólido son las fundamentales en el proceso cerámico, puesto que son las iniciadoras de todo el proceso. Los átomos se hallan fuertemente sujetos a la estructura cristalina de la que forman parte. El calor distorsiona el retículo y obliga a los átomos a vibrar desde esta posición

de equilibrio. Cuando la fuerza generada por la intensidad de la vibración es más intensa que la unión molecular, el enlace se rompe y el átomo es liberado. A partir de este momento el cuerpo liberado inicia una etapa de difusión.

Se comprende que este tipo de reacciones presenten una cinética de reacción lenta. La caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se desprende del agua de constitución a partir de 500°C . La presión del vapor de agua generada interacciona con el retículo y retrasa el resto de la deshidratación, de ahí que no se realice de manera instantánea, si no en etapas. Ello hace que el retículo sea metaestable, pero no forma líquido hasta pasados 1.400°C , sin embargo a menores temperaturas, a unos 1.200°C , se forma mullita y cristobalita formada a partir de la sílice segregada por el metacaolín y, a mayor temperatura, por la desvitrificación de la fase vítrea presente).

En el caso de la presente Tesis, teniendo en cuenta que la fase experimental está orientada hacia el ladrillo común (no se emplea arcilla caolinítica) los minerales intervinientes (illita, clorita y esmectita) sufren la deshidratación a menor temperatura, pero en un proceso paralelo.

Las reacciones en estado sólido se suelen distinguir entre:

- Reorganizaciones internas. Un ejemplo bien significativo y conocido por el ceramista es la transformación alotrópica del cuarzo $\alpha \rightarrow \beta$. En estas reacciones el intercambio de energía es imperceptible industrialmente, pero los cambios de volumen asociados son muy importantes y las consecuencias pueden ser funestas (en el caso de pastas gresificables).
- Interacciones externas. Tienen lugar cuando un elemento segregado de un retículo reacciona con otro elemento exterior.

3.2.5.1 Sinterización y vitrificación

Las partículas segregadas procedentes de las reacciones en estado sólido pueden interaccionar con otra partícula y dar lugar a un compuesto cristalino. A partir de este momento se desencadena un crecimiento del cristal y una densificación del conjunto.

Cuando ocurre la sinterización, la masa de los pequeños cristales se transforma lentamente hacia un estado de agrupación en zonas de crecimiento de cristales. Este mecanismo se da, por ejemplo, en la formación de la alúmina (téngase en cuenta que la materia prima ha de ser muy pura). Sin embargo, la sinterización, en sentido estricto, apenas sí tiene lugar en los procesos normales de la cerámica puesto que intervienen otras fases que forman líquido y disuelven los cristales formados.

La conjunción del cristal sinterizado y la presencia de una fase líquida activa conduce, con frecuencia, a una mayor integración del sinterizado en la fase amorfa. Así se podría definir la vitrificación como un estado intermedio entre

el sinterizado y el material fundido. La secuencia sería:

SÓLIDO → SINTERIZADO → VITRIFICADO → FUNDIDO

El mecanismo que tiene lugar en la cocción cerámica es muy complejo pues, de manera simultánea, tiene lugar una sinterización, una vitrificación y una recrystalización a partir del líquido.

El mecanismo de fusión es muy complejo en los procesos cerámicos a causa de:

- La variedad de minerales presentes, cada uno de ellos con una temperatura de fusión diferente.
- Diversos tipos de retículos cristalinos. Cada uno de ellos tiene un tipo de enlace que le proporciona una rigidez determinada.
- Se forman eutécticos.

3.2.5.2 Formación de fase líquida en los minerales de arcilla

Las arcillas de interés cerámico deben poseer una cantidad importante de mineral de arcilla. En función de la naturaleza de este mineral (caolinita, illita, montmorillonita, clorita, etc.), el retículo cristalino se desmorona entre 500 y 600 °C y libera el agua de constitución. A partir de este momento el "pseudomineral" de arcilla, ahora amorfo, se torna muy inestable y comienza a segregar algo de SiO_2 y Al_2O_3 , y el resto inicia una fusión. Los silicatos fundidos son extremadamente viscosos y producen fase vítrea durante el enfriamiento.

La segregación de SiO_2 , y si es amorfo tanto mejor, es fundamental para el inicio de la fase amorfa. Es por ello que en la parte experimental de esta Tesis se ha añadido cascarilla de arroz calcinada, ya que contiene una parte muy importante de sílice amorfa. Es decir, se persigue que la formación de fase amorfa se realice a menor temperatura de lo que sería habitual. Además, ello propicia un ahorro de energía importante en la etapa de cocción.

A medida que aumenta la temperatura el compuesto amorfo pasa de sólido pastoso a líquido. Este es muy reactivo y va atacando a los demás minerales presentes en la arcilla.

Próxima a alcanzar la temperatura de ceramización, que será diferente en función de la mineralogía de la materia prima, una parte del SiO_2 segregado puede formar nuevos compuestos, básicamente con los óxidos procedentes de los carbonatos presentes, dando lugar a minerales como la anortita, gelenita, wollastonita, etc. En este sentido la cocción de las arcillas ricas en cal se asemeja más a una sinterización.

Ello es precisamente otro efecto buscado en esta Tesis para provocar la formación de fases cristalinas a partir de la sílice amorfa aportada por la ceniza de cascarilla de arroz.

El líquido residual suele disolver a otros minerales, como el hematites, que una vez solidificado es el aglomerante que mantiene unidos a todos los compuestos. En las cerámicas estructurales la cantidad y calidad de las uniones, o puentes de unión, en fase sólida son débiles y escasos. En consecuencia, la acción aglutinadora de la fase vítrea es fundamental.

A veces la composición de la arcilla es tal que la fase vítrea al final de la cocción es mínima (ello suele acontecer en arcillas ricas en carbonatos de tamaño de grano pequeño). En este caso predominan las uniones en estado sólido.

3.2.5.3 Formación de fase amorfa y fusión.

En las pastas destinadas a la cerámica estructural, la formación de líquido empieza, según el tipo de arcilla, a unos 750°C. A partir de esta temperatura la producción de líquido va en aumento a medida que se prolonga el tiempo de permanencia a alta temperatura. En la mayoría de los materiales cerámicos, la cantidad de fase vítrea por debajo de 1.000°C es reducida a no ser que se halle presente una cantidad importante de álcalis. La Tabla 13 muestra las temperaturas de formación de eutécticos de los aluminosilicatos en contactos con flujos de óxidos.

Tabla 13. Fase amorfa según temperatura de cocción [32]

Óxido	Eutéctico (°C)
Na ₂ O	732
K ₂ O	695
CaO	1.170
MgO	1.345
Fe ₃ O ₄	1.073

Este parámetro también ha sido aprovechado en esta Tesis, puesto que la ceniza de la quema de la poda del olivo contiene una gran cantidad de álcalis, en especial K₂O.

Por lo general el líquido se forma a partir de un eutéctico, no obstante, como indica la Tabla 14, la cantidad de fase vítrea, que procede mayoritariamente del líquido, varía según la naturaleza de la arcilla y la temperatura.

En cualquier caso hay que tener presente que la fase vítrea es la mayoritaria en la cerámica estructural, y a ella se debe la cohesión entre los diversos compuestos que integran el material cerámico.

Tabla 14. Fase amorfa según temperatura de cocción [35].

TIPO DE ARCILLA	Temperatura de cocción (°C)	% en peso de fase amorfa
Arcilla illítica	1.000	56
Arcilla marga (limo)	1.000	56
Arcilla esquistosa	1.040	62
Arcilla calcárea	1.040	53
Arcilla illítica/caolinítica	1.100	56
Arcilla esquistosa	1.140	58

Cuando se sobrepasa la temperatura de cocción, o de ceramización, la formación de líquido es tan importante que se derrumba la estructura debido a la fusión total. En el caso de las arcillas calcáreas, la deformación comienza a mayor temperatura, pero una vez alcanzada la fusión sobreviene de repente. Ello es debido a que el óxido de cal procedente de la descomposición de los carbonatos forma un sinfín de minerales recristalizados a partir de una buena parte de la fase vítrea. Así pues estas cerámicas apenas contienen fase vítrea (la arcilla calcárea que aparece en la tabla anterior contiene poca cal). Esto explica que posean una mayor refractariedad, pero en el momento que superan la temperatura crítica la estructura se desmorona súbitamente.

El incremento y desarrollo de la fase vítrea depende de una serie de factores entre los que destacan [35]:

- La temperatura y la velocidad alcanzadas.
- La cantidad y calidad de los flujos presentes.
- El tamaño de grano de los diversos minerales presentes y su distribución en el interior de la masa.
- La viscosidad de líquido formado. Como acontece en los vidrios, la presencia de alúmina reduce la viscosidad del vidrio.

3.2.5.4 Reacciones a alta temperatura

Los cambios químicos que tienen lugar en los procesos cerámicos a alta temperatura dependen de una serie de parámetros que se pueden clasificar en:

- Cambios en la estructura mineralógica del mineral. Desde el punto de vista químico ello suele ir acompañado de una reestructuración. Por ejemplo, la deshidratación de la caolinita supone un cambio de expresión química.
- El tamaño y distribución de grano del mineral o minerales presentes.
- Las áreas de contacto entre las partículas reaccionantes.
- Los ratios de calentamiento del material.

- La temperatura máxima de cocción y la duración (palier) o permanencia de esta temperatura.
- La atmósfera de cocción.

De hecho es difícil, por no decir imposible deslindar la acción de estos parámetros, pues todos interaccionan entre sí. Sin embargo, en aras a un esfuerzo didáctico, se intentará desgranar por separado la acción o la influencia más decisiva que ejerce cada una de estas variables sobre el proceso cerámico.

3.2.5.5 Cambios de estructura

El agua de humedad, o residual, se pierde en las primeras etapas de la cocción. No obstante, la velocidad de salida del vapor es fuertemente dependiente de la distribución de grano y de la superficie específica asociada. En minerales de gran superficie específica es fácil adsorber agua antes de la entrada en el horno y, una vez en el interior, cuesta eliminarla. Tal es el caso de las montmorillonitas, que pueden llegar a conservar agua de humedad por encima de 150°C.

Cerámicamente hablando, el cambio mineralógico más característico asociado a los minerales de arcilla es la pérdida de agua de constitución o cristalográfica. Todas las arcillas de interés cerámico tienen agua de constitución. La temperatura y velocidad de salida dependen de la mineralogía y cristalinidad del mineral. Así, la caolinita comienza a perder agua de cristalización a 420°C, pero a esta temperatura la velocidad de salida es muy reducida y se prolonga hasta casi 600°C. De ahí las discrepancias entre valores que ofrecen diferentes investigadores. Por esta razón, la Tabla 15 muestra la temperatura a la cual la descomposición del retículo cristalino es rápida.

Tabla 15. Descomposición térmica de algunos minerales de arcilla [35].

Mineral	Deshidratación (°C)	Pérdida de agua (%)
Caolinita	580	14,1
Halloysita	560	14,1
Montmorillonita	675	5,0
Mica moscovita	850	6,0 a 10,0
Gibbsita	325	34,6
Geotita	350	10,1

La Tabla 15 también expone la pérdida teórica de agua de composición correspondiente a la estructura ideal del mineral de arcilla.

Otros minerales que cambian de fórmula y peso en la cocción son los

carbonatos. Más tarde pueden originar compuestos como el disilicato cálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) que es un constituyente del cemento Portland, pero que se forma durante la cocción de arcillas ricas en cal.

Las reacciones de recristalización son típicas de la cerámica. En el caso de la cerámica estructural, las recristalizaciones provienen de óxidos aportados por arcillas o, como en el caso de la presente Tesis, de nutrientes tecnológicos.

3.2.5.6 Reacciones químicas

Las reacciones de oxidación juegan un papel descollante en los procesos cerámicos y están muy emparentadas con la calidad de la atmósfera reinante en el interior del horno. Lo más habitual es la oxidación de impurezas presentes, carbón y azufre, y su eliminación en forma de gas.

La materia orgánica presente en las arcillas de interés cerámico es variada. Los esquistos bituminosos, muy frecuentes en las arcillas para cerámica estructural, contienen una serie de hidrocarburos de cadena larga que economizan combustible en cocción y proporcionan una homogeneidad interesante al material cocido. Las ligninas y lignitos también son habituales. En todos ellos la materia orgánica, si la distribución granulométrica de la pasta es la adecuada se oxida antes de alcanzar 800°C , pero si contiene antracita la oxidación es muy lenta y se puede prolongar por encima de 1.000°C .

Este es un aspecto fundamental en la presente Tesis ya que la mayoría de los nutrientes tecnológicos aportan materia orgánica. Las diferencias esenciales entre ambas materias orgánicas son:

- La materia orgánica contenida en las arcillas naturales proviene de la descomposición de antigua materia orgánica (vegetales y algo de materia animal). Con el paso del tiempo, quizás millones de años, la presión ejercida por las sedimentaciones ha dado lugar a un compuesto orgánico “fossilizado” donde casi no existen volátiles y la cantidad de carbono es muy elevada. Ello se traduce en que su combustión (pirólisis y gasificación) se lleve a cabo a gran temperatura (entre 800 y 1.000°C).
- La materia orgánica presente en la parte experimental de esta Tesis no tiene, obviamente, este origen. Una parte procede de la cascarilla de arroz “mal quemada”, si bien ello conlleva la ventaja de que no ha cristalizado la sílice amorfa procedente de la cascarilla de arroz. Ésta, durante la cocción, se eliminará a alta temperatura, mientras que la materia orgánica procedente del CSR (fracción fermentable estabilizada del Residuo Sólido Urbano), sí contiene volátiles y tendrá tendencia a salir de la masa cerámica a temperaturas intermedias (entre 500 y 700°C).
- Los azúcares y ácidos orgánicos tienen una velocidad de mineralización orgánica muy rápida. Para la hemicelulosa y la celulosa

intermedia y la lignina, compuestos fenólicos, grasas y ceras el proceso es muy lento. Ello conduce a que buena parte de la materia orgánica presente en las arcillas tenga estructura de tipo lignina. En cualquier caso es conveniente que la oxidación sea completa antes del inicio de la formación de vidrio, de lo contrario se empezará a formar “corazón negro” [36].

Una parte de la materia carbonosa piroliza consumiendo sólo un porcentaje muy pequeño del carbono. En realidad lo que sucede es que la materia orgánica se halla sometida a un proceso de degradación térmica originado por el incremento de temperatura en ausencia de aire. A medida que aumenta la temperatura la creación de capilares en el interior de la masa y el aumento de la presión parcial del oxígeno en la atmósfera del horno propician la entrada de los gases en el interior y se incrementa la oxidación. La eliminación del resto, si las condiciones de oxigenación son buenas, puede prolongarse hasta 900°C.

Esta es la razón por la que las pastas que contienen una cantidad importante de materia orgánica deben tener una dosificación adecuada de desgrasantes que permitan una perfecta desgasificación.

Sin duda los minerales más típicos de las arcillas son los compuestos de hierro, en particular el hematites (Fe_2O_3). El estado de oxidación normal del hierro es 3, no obstante hay minerales que contienen óxido ferroso (valencia 2) que es blanco. Como que la atmósfera normal del horno es oxidante, el óxido ferroso se oxida y pasa a hematites con su típico color rojo.

La parte más interesante, como se ha comentado anteriormente, es la inversa: la producción de una atmósfera reductora en el interior del horno, o bien la introducción de un agente reductor con la materia prima (con frecuencia la presencia de impurezas, como la materia orgánica antes mencionada, ejercen un fuerte efecto reductor). En la fabricación de porcelana de mesa, durante la estabilización de la curva de cocción a alta temperatura, se genera una incipiente atmósfera reductora para conseguir reducir el óxido férrico remanente a ferroso. Si esta acción se prolonga se forma magnetita, que es de color negro, o incluso hierro metálico.

La presencia de estas reacciones de manera incontrolada puede tener funestas consecuencias. Así, en los refractarios, la reducción del óxido férrico remanente a ferroso genera dos tipos de problemas. El primero es que la reacción produce un excedente de oxígeno que debe ser evacuado. Si la estructura es suficientemente porosa la salida se realiza sin problemas (no así en las piezas vitrificadas). El otro problema es más grave. El óxido ferroso formado es muy fundente y, obviamente, reduce la refractariedad e incluso puede provocar una fusión parcial del refractario. El óxido ferroso formado se combina y disuelve a la sílice presente y origina un líquido poco viscoso de color negro que deforma las piezas.

A temperaturas por encima de 1.000°C, el óxido férrico presenta una clara

tendencia a la disociación con independencia del fuerte exceso de aire presente en el interior del horno. Algunos ceramistas han llegado a reducir la temperatura máxima de cocción para conservar el tradicional color rojo de sus productos.

3.2.5.7 La dilatación térmica en los materiales cerámicos

La curva de dilatación de las materias primas en función de la temperatura indica su comportamiento durante la cocción, en especial los cambios dimensionales, que están en el origen de la variedad de calibres de ladrillos, azulejos, etc.

En el caso de las arcillas con alto contenido en carbonatos, se aprecia una estabilización de la dilatación pasados los 800°C (incluso en algunas pastas se observa una dilatación negativa). Ello se debe a la formación de minerales, silicatos de cal, que presentan una fuerte expansión. De ahí el interés por usar arcillas con carbonatos para la fabricación de cerámicas que deban tener un rango dimensional muy estricto. La Figura 24 compara la curva dilatométrica de una pasta gresificable (figura superior) y otras de pastas porosas.

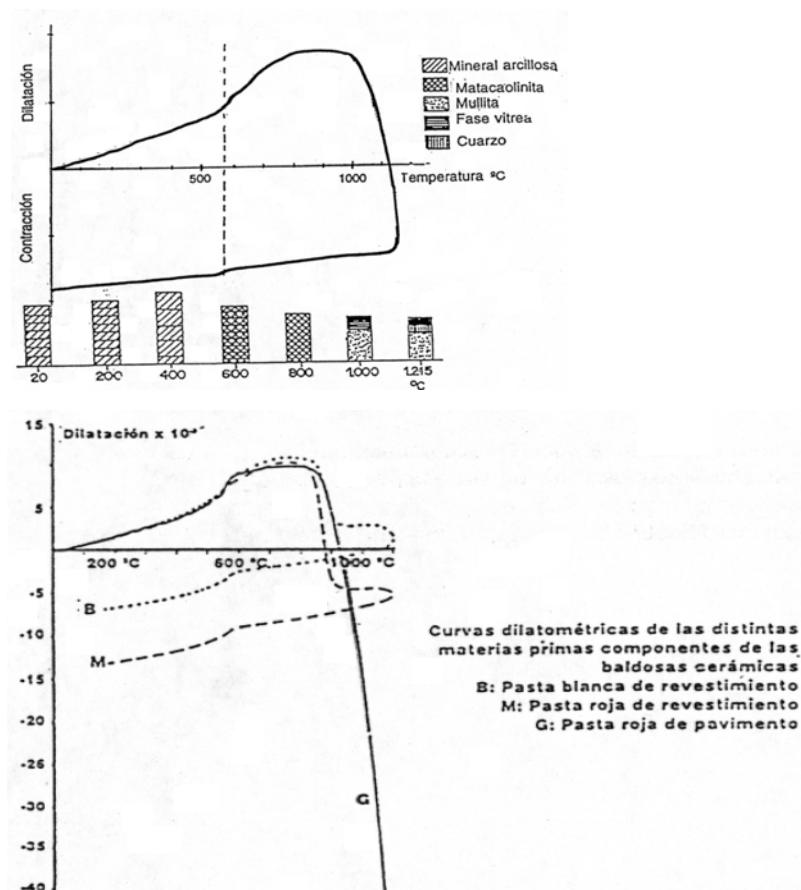


Figura 24. Curva de dilatación en función de la temperatura [35].

La propia figura, en su croquis intermedio, muestra de manera muy didáctica las variaciones dimensionales en función de la temperatura. La parte crucial es la aparición de la fase amorfa.

Existen diferentes técnicas para conocer el comportamiento de las materias primas durante la cocción. Los métodos clásicos para las arcillas son el análisis térmico diferencial, la termogravimetría y el análisis dilatométrico, siendo este último método de ensayo no destructivo el que aporta mayor información al ceramista.

Las curvas obtenidas representan muy bien las variaciones dimensionales de la muestra debido a fenómenos como la eliminación de constituyentes, reacciones y transformaciones estructurales, aparición de fases viscosas o líquidas, y a la cocción propiamente dicha. La evaluación de las modificaciones dimensionales que se producirán en las piezas permitirá conocer cómo proyectar su formulación (diseño de la pasta) para evitar posibles problemas durante la cocción.

3.2.5.8 Margen de cocción

La evolución de la contracción de las arcillas con contenidos en óxidos alcalinos, sobre todo las potásicas, es más gradual que las cálcicas. Estas últimas tienden a fundir de un modo más brusco, pasando en pocos grados de una textura muy porosa a una fusión líquida.

Así, la gráfica de la Figura 25 muestra la evolución de la contracción de una arcilla illítica (potásica) en comparación con una calcárea, en la que se aprecia que la fusión sobreviene repentinamente.

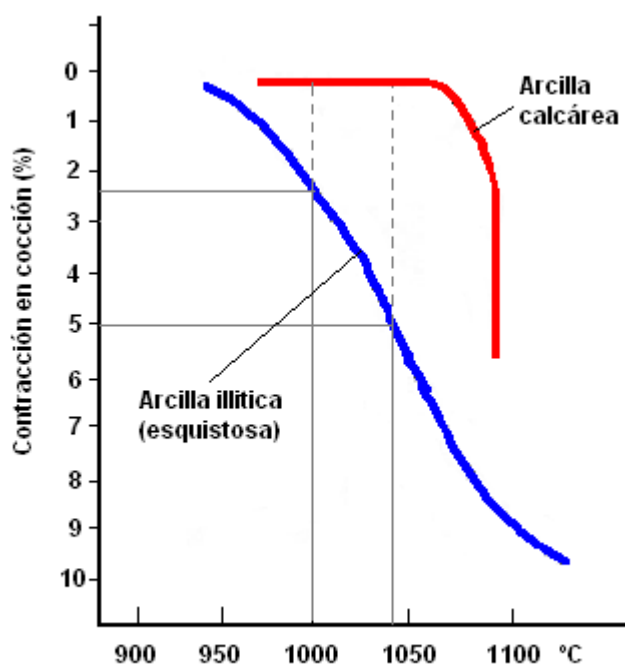


Figura 25. Evolución de la contracción de las arcillas en función de la temperatura [35].

La presencia de óxidos de potasio es particularmente importante en las cenizas de fondo de la quema de poda de olivo, uno de los nutrientes tecnológicos usados en esta Tesis.

Cuando se desean fabricar piezas cerámicas de baja porosidad y alta resistencia mecánica, como por ejemplo los pavimentos, las arcillas cálcicas no son aconsejables porque hay que cocerlas a temperaturas peligrosamente próximas a la de la fusión de los compuestos calcáreos. Para ello son preferibles arcillas que posean un amplio margen de cocción.

Cuando sea posible escoger entre una gama de arcillas cerámicas, la elección debería hacerse en función del comportamiento del horno, y, en particular, de la isoterma durante todo el ciclo térmico. Cuando la distribución de temperaturas es muy irregular, la pieza que se halle sometida a un ciclo que suponga alcanzar la alta temperatura en menos tiempo ceramizará antes que las que tarden más tiempo. El resultado es que si en estas condiciones se eligen pastas calcáreas, se corre el riesgo de fundir parte de ellas, mientras que si se trata de arcillas illíticas, la calidad del material será más homogénea, aunque la diferencia de tamaños entre ellas pueda ser importante.

El concepto de margen de cocción no responde a ninguna definición científica, pero posee una gran significación práctica. En la industria ladrillera el margen de cocción se interpreta como la diferencia entre dos temperaturas límite: la inferior, que es la mínima temperatura de cocción a la cual el ladrillo adquiere propiedades técnicas aceptables, y la superior, que es la temperatura a la cual comienza a deformarse o a experimentar adherencias por la acción ejercida por los ladrillos que gravitan sobre él.

En los hornos de cerámica estructural las piezas se apilan unas sobre otras. Si la distribución de temperatura es defectuosa, parte del material que se halla sometido a mayor temperatura comienza a fundir y el material, los ladrillos, se pegan unos a otros.

Lo deseable es que exista un amplio margen de cocción, es decir, un intervalo muy amplio de temperaturas de cocción de manera que el ladrillo adquiriera propiedades aceptables. Si las condiciones de distribución de temperaturas en el horno son defectuosas, para prevenir estos problemas es aconsejable cambiar de pasta.

3.2.5.9 Máxima temperatura permitida de cocción

El término "temperatura máxima permitida de cocción" significa la temperatura a la cual bajo determinadas condiciones (como aplicando una carga de $0,05 \text{ N/mm}^2$ a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$), se produce un alargamiento por fluencia del 0,5%. La aplicación de determinados aditivos puede incrementar, o reducir, esa temperatura máxima.

El hecho de poder modificar la temperatura de cocción a base de añadir nutrientes tecnológicos es uno de los objetivos básicos de esta Tesis.

Los metales tienen una composición fija y cuando se someten a temperatura, la mineralogía suele variar muy poco, por ello las características, en particular la resistencia a la compresión, sigue una relación bastante lineal. Pero en los materiales cerámicos, a medida que la temperatura va en aumento, se asiste a un constante cambio de fases con la aparición de la fase amorfa que es la responsable de las deformaciones. Por tanto, el concepto de fluencia no encuentra una aplicación tan fácil como en mecánica de los metales y aleaciones.

La fluencia, o deformación en caliente bajo carga, tiene que contemplarse como aquel cambio de propiedades, básicamente mecánicas, que sufrirá la masa cerámica cuando se halle sometida a carga. Esto es lo que acontece en el enhornamiento. Si la carga, en combinación con la temperatura, induce una deformación importante, la pila de material a cocer se derrumba. De ahí la importancia del análisis de la fluencia. Por lo general, este concepto tiene más que ver con problemas derivados de una incorrecta isoterma del horno que con la composición intrínseca de la pasta cerámica. Sin embargo, el resultado es el mismo: los problemas se traducen en tales defectos de los ladrillos que éstos devienen inservibles.

3.2.5.10 Alteración de la mineralogía durante la cocción

Lo que determina las propiedades fisicoquímicas del material cerámico y, por tanto, sus aplicaciones es la mineralogía que se forma. La mineralogía depende, además de las materias primas empleadas, de la temperatura máxima de cocción y del tiempo de permanencia a dicha temperatura.

Los minerales presentan unos campos de estabilidad cuyos límites están fuertemente ligados a la temperatura. A lo largo del proceso cerámico, los minerales presentes van transformándose a medida que sobrepasan los límites de estabilidad y aparecen nuevas fases. La mineralogía va cambiando a lo largo de toda la gama de temperaturas a la que es sometida la pasta. De hecho, sólo una porción de ellas tiene interés para el ceramista. Sin embargo, es interesante conocer toda la alteración que sufre una determinada pasta.

Los cambios comienzan desde temperaturas bajas. Sin embargo, para el ceramista los importantes son los que tienen lugar a partir de la denominada temperatura de ceramización. De acuerdo con la Figura 26, se establece la temperatura de ceramización de una arcilla fuertemente calcárea con feldespatos a 1.030°C; si la temperatura se prolonga hasta 1.050°C disminuye la proporción de cal y sílice a expensas de la formación de gelenita y diópsido.

Las arcillas industriales poseen una composición mineralógica compleja, lo

que dificulta el estudio de aparición y transformación de fases minerales. Es por ello que se incluyen ejemplos típicos como las arcillas calcáreas o margas, muy empleadas para la fabricación de cerámicas estructurales. A partir de los datos básicos es posible interpolar los resultados.

La mineralogía formada durante el proceso de cocción, y por lo tanto las propiedades del cerámico, es función de los parámetros de cocción a igualdad de composición de la pasta cerámica. Los compuestos procedentes de la descomposición de las arcillas durante la cocción (básicamente SiO_2 y Al_2O_3) se combinan con el óxido de cal presente para formar anortita (feldespato cálcico: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). En una arcilla limosa (marga), la anortita formada es mayor en función de la temperatura y del tiempo de residencia de la misma.

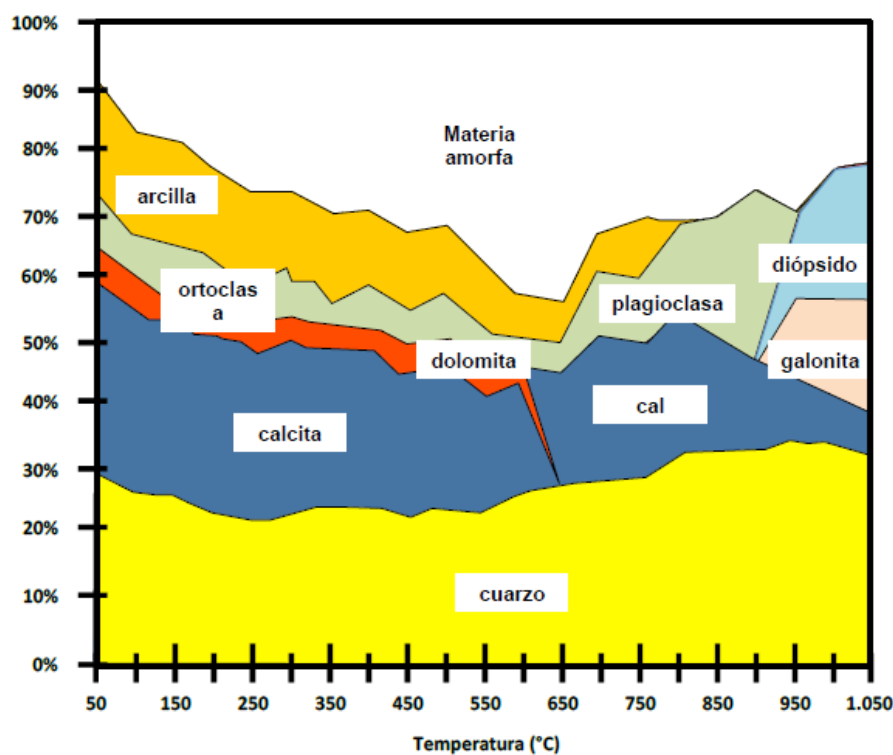


Figura 26. Evolución de la mineralogía en cocción en una arcilla calcárea [36].

3.3 ASPECTOS ENERGÉTICOS DE LA CERAMIZACIÓN

Las industrias cerámicas son emisoras netas de energía residual. Por ejemplo, los gases emitidos por la chimenea a elevada temperatura pueden ser aprovechados para la generación de energía eléctrica en ciclos orgánicos de Rankine.

Cada mineral de arcilla tiene unas temperaturas de transformación que vienen determinadas por la naturaleza del mineral y el grado de perfección de los cristales. Existe un sinfín de parámetros que pueden alterar estos valores,

como la naturaleza de los minerales presentes que acompañan al mineral estudiado, la atmósfera del horno, la velocidad de calentamiento, etc.

El calor desarrollado por la combustión del combustible es el que aporta la energía para que se produzcan las diversas reacciones. Para ello es preciso alcanzar un mínimo nivel energético, denominado energía de activación. Una vez se ha alcanzado el nivel de energía requerido se desencadena la reacción. El calor cedido o absorbido en esta reacción es el calor (o entalpía) de reacción.

En cerámica, la predicción de las reacciones desde el estudio termodinámico es extremadamente complicada habida cuenta de la variedad y complejidad de las materias primas en liza, de las variables de velocidad de calentamiento y/o isothermas, atmósfera, etc.

El consumo energético en los hornos depende de numerosos factores, desde el tipo de horno (túnel continuo o intermitente) al material producido, que depende directamente de la temperatura. Los parámetros más sobresalientes son:

- La temperatura de cocción. Cuando mayor sea, más elevado será el consumo. De ahí la conveniencia de emplear materiales alternativos/nutrientes que reduzcan la temperatura de quema.
- El proceso continuo (horno túnel) o intermitente. Los modernos túneles para ladrilleras ostentan consumos energéticos más reducidos que los procesos intermitentes.
- El calor sensible de los gases de combustión.

Por todo ello, y dado el escaso margen de recursos energéticos de España, son fundamentales los conceptos de valorización energética de residuos y nutrientes tecnológicos [37].

3.3.1 Energía embebida y materiales

Se conoce como energía embebida aquella necesaria para la obtención de un material. El objetivo general de actuación dentro del área de los materiales es reducir al máximo la huella ecológica producida por la extracción, producción, transporte, uso y desecho de los materiales y productos de la construcción, así como de los procesos asociados a ellos, tales como la obtención y transformación de las materias primas empleadas y la generación de emisiones y vertidos consecuencia de las diferentes formas de transformación, industrialización y puesta en obra, y expresada en forma de su contribución a los impactos medioambientales.

Los materiales utilizados en la construcción son muchos y de variada naturaleza, lo que determina un manejo diferenciado de los mismos, según el tipo de recursos, la cantidad en existencia, el costo de la extracción y el mayor o menor impacto que producen en el ambiente, en las diferentes

etapas que integran su ciclo de vida: extracción, purificación, transporte, consumo, reutilización, reciclaje y disposición final. De todas estas etapas sólo la reutilización y el reciclaje tienden a reducir la degradación del ambiente.

Los materiales utilizados en la construcción pueden diferenciarse según su condición de:

- Materiales principales.
- Materiales secundarios.

La clasificación de materiales por tipología y como material principal y secundario según la cantidad de energía embebida (baja, media o alta) incorporada al edificio se detalla a continuación.

Familia de los cerámicos

Cerámicos: Los materiales cerámicos son muy resistentes al calor, a la corrosión y al desgaste, no se deforman fácilmente cuando se someten a esfuerzos y son menos densos que algunos metales empleados en aplicaciones de alta temperatura.

Cerámicas: BAJA. Gres: BAJA. Perlita expandida: BAJA. Porcelana: BAJA.

Pétreos y suelos: Los materiales pétreos se obtienen de las rocas y se utilizan, con poca transformación, para construcción y ornamentación. Se extraen de canteras y se pueden encontrar en grandes bloques o losas, o en fragmentos y gránulos. Bentonita: BAJA. Materia vegetal: BAJA. Piedra natural: BAJA. Polvo cuarzo: BAJA. Polvo mármol: BAJA. Terrazo: BAJA. Zahorra: BAJA.

Morteros, pastas y escayolas: Los morteros se definen como mezclas de uno o más conglomerantes inorgánicos, áridos, agua y, a veces, aditivos. Tienen la peculiaridad de ser empleados en muy distintas aplicaciones en edificación. Cartón-yeso: BAJA. Escayola: BAJA. Masillas: BAJA. Mortero prefabricado: BAJA. Yeso: BAJA. Hormigones y componentes: el hormigón es un material polifásico formado por mezcla de áridos aglomerados mediante un conglomerante hidráulico como es el cemento. Para poder modificar algunas de sus características, o el comportamiento del hormigón, se pueden añadir aditivos, existiendo una gran variedad de ellos: colorantes, aceleradores, retardadores de fraguado, fluidificantes, impermeabilizantes, fibras, etc. Adhesivos: MEDIA. Aditivos: ALTA. Arcilla expandida: BAJA. Árido: BAJA. Árido reciclado: BAJA. Cal: BAJA. Cemento: MEDIA. Lana mineral y vidrio celular: MEDIA.

La Figura 27 resume la energía embebida en estos materiales de construcción a partir de los procesos de extracción de materias primas, fabricación, transformación [38].

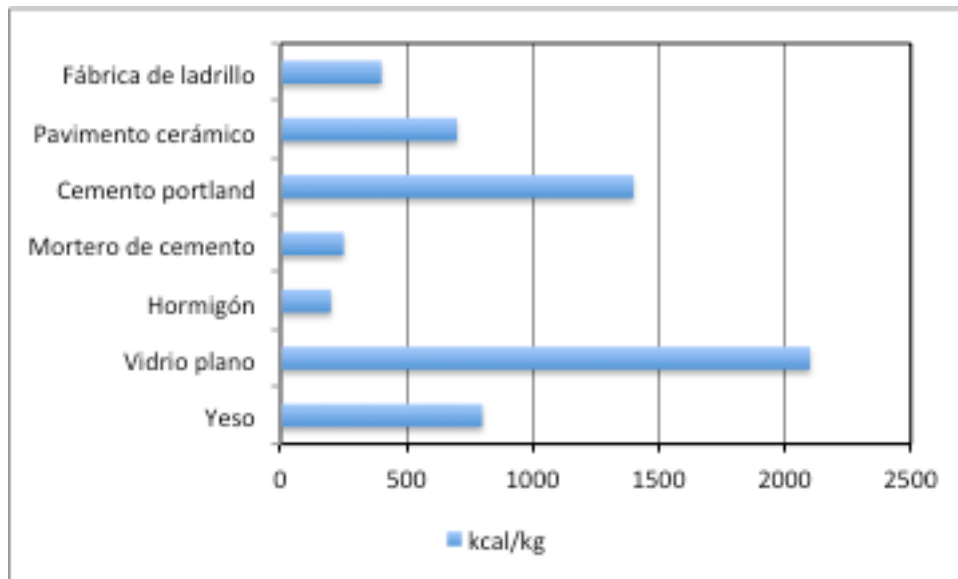


Figura 27. Energía embebida en los materiales cerámicos de construcción [38].

Familia de los metales

Los metales tienen una serie de características que los diferencian de los demás materiales. Además de que todos, a excepción del mercurio, son sólidos, una propiedad sobresaliente de los metales es su brillo especial, que obviamente, se llama brillo metálico.

Otra característica que cumplen la casi totalidad de los metales es ser buenos conductores eléctricos y mostrar carga eléctrica positiva en los procesos de electrólisis.

Acero: MEDIA (según porcentaje de reciclado). Acero inoxidable: ALTA. Aluminio: ALTA. Bronce: BAJA. Cobre: ALTA. Hierro colado esmaltado: MEDIA. Latón: ALTA. Plomo: ALTA. Zinc: MEDIA.

La Figura 28 muestra el contenido energético de los principales materiales de construcción metálicos a partir de los procesos de extracción de materias primas, fabricación y transformación. En los metales se indica el porcentaje de material reciclado que se añade. En el caso del acero puede llegar al 100%.

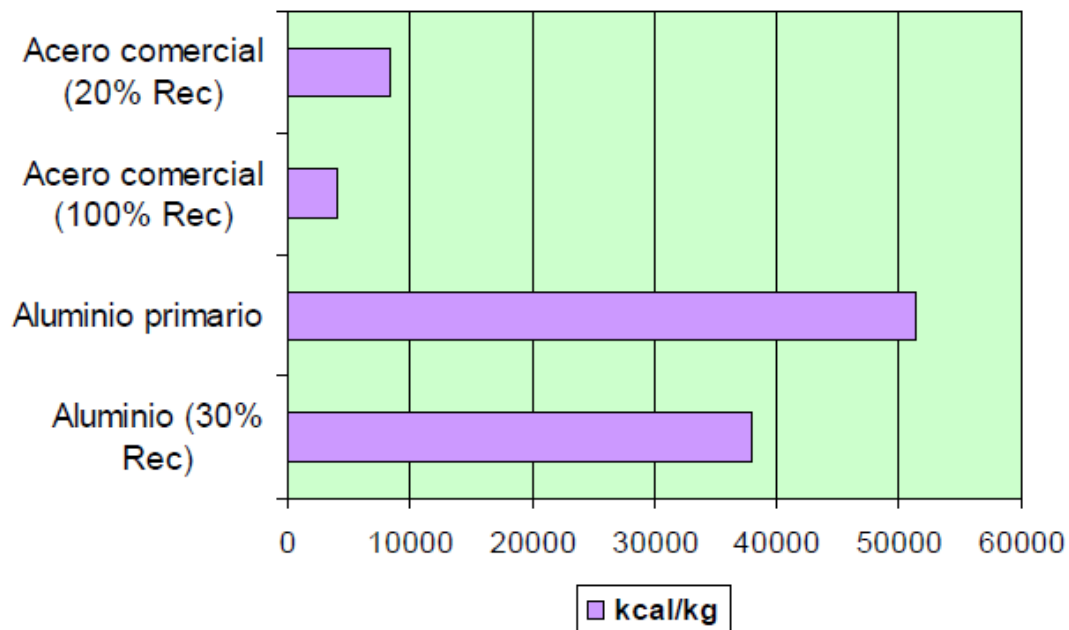


Figura 28. Energía embebida en los materiales de construcción metálicos [17].

Familia de los polímeros

Desde el punto de vista de la ciencia de los materiales, este epígrafe recoge materiales de procedencia tan dispar como la madera o los plásticos.

Madera: Se trata de un material de construcción genérico y se utiliza en la construcción de casi cualquier tipo de estructura y en la mayoría de climas. Aglomerado de madera: BAJA. Madera estructural: BAJA. Madera para carpintería: BAJA. Tablero aglomerado: BAJA. Madera chapada: BAJA. Fibra natural: BAJA. Corcho natural: BAJA.

Derivados del petróleo: Fibra de poliamida: ALTA. Poliestireno expandido: ALTA. Poliestireno extrusionado: ALTA. Polietileno expandido: ALTA. Poliuretano proyectado: MEDIA. ABS: ALTA. Baquelita: ALTA. Cola: ALTA. Goma termoplástico/elastomérico: ALTA. Metacrilato: MEDIA. Poliamida: ALTA. Polibutileno: ALTA. Policarbonato: ALTA. Poliéster: ALTA. Poliestireno: ALTA. Polipropileno: ALTA. Poliuretano: MEDIA. PVC: MEDIA. Resinas epoxi/sintéticas: ALTA. Barniz: ALTA. Esmaltes: ALTA. Pintura al horno: ALTA. Pintura plástica/acrílica: BAJA. Pintura antioxidante: ALTA. Alquitrán: BAJA. Asfalto: BAJA. Betún asfáltico: MEDIA. Butilo: ALTA. Cauchos: ALTA. Espumas: MEDIA. Imprimación antioxidante: ALTA. Oxiasfalto: BAJA. Neopreno: ALTA. Polisulfuro: ALTA. Silicona: ALTA.

En el histograma de la Figura 29 se muestra el contenido energético de los principales materiales de construcción poliméricos a partir de los procesos de extracción de materias primas, fabricación y transformación. Obsérvese que hay un gran contraste entre los polímeros naturales y los petropolímeros.

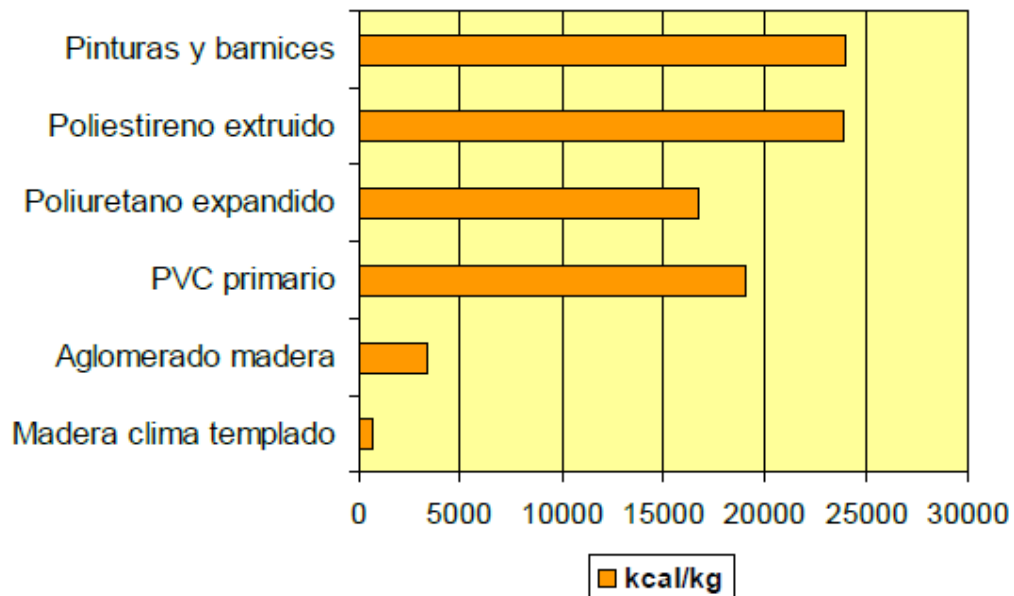


Figura 29. Energía embebida en los materiales poliméricos [17].

3.3.2 Balance de energía en la fabricación de ladrillos cerámicos

El diagrama de la Figura 30 muestra el balance energético medio típico de un horno de ladrillos cuyo proceso de producción alcanza una temperatura cercana a 1.100°C.

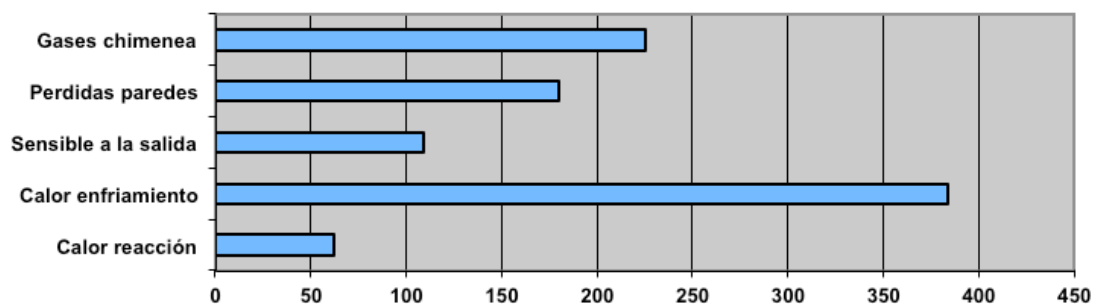


Figura 30. Partidas de un balance térmico en la fabricación de ladrillos en kcal/kg de producto cocido [32]

Las partidas representan los siguientes aspectos:

- Calor de reacción: calor que absorben los materiales cerámicos durante las reacciones fisicoquímicas de carácter irreversible que tienen lugar en el interior del horno.
- Calor de enfriamiento. Corresponde a la devolución del calor que ha acumulado el material, y la infraestructura, durante la cocción. Si bien buena parte de él es aprovechable, de cara al consumo del horno constituye una pérdida.
- Calor sensible a la salida. Corresponde a aquella parte del

calor acumulado que no ha podido ser aprovechado en la zona de enfriamiento del horno.

- Pérdidas a través de las paredes. Es una medida del mal aislamiento de las paredes del horno.
- Calor sensible de los gases por la chimenea. Es el calor contenido en los gases que es emitido a la atmósfera.

En una planta de cerámica también son consumos energéticos la trituración de la arcilla o la extrusión. Por ello, y para el caso de las ladrilleras (promedio de valores nacionales en 2002), los consumos específicos medios, en hornos túneles, son:

- Energía térmica: 410 th/t (equivalente a 410 kcal/kg) o 476 kWh/t
- Energía eléctrica (del horno): 7,12 kWh/t
- Energía eléctrica (de la planta entera): 44,7 kWh/t

3.3.3 Análisis de los consumos en los hornos de proceso continuo

La industria cerámica usa, preferentemente, hornos continuos, túneles, de rodillo, etc, por la capacidad de producción y de ahorro energético.

En los apartados siguientes se procede a un análisis de los principales factores que intervienen en el consumo y las pautas para su reducción.

El calor de reacción

El calor de reacción se define como aquél que precisa absorber la pasta para llevar a cabo las reacciones fisicoquímicas que constituyen la esencia de la cocción cerámica.

Estas reacciones tienen lugar a alta temperatura y ello constituye un condicionante que aumenta el consumo energético. De hecho, la energía calorífica es el motor que desencadena las reacciones. A mayor temperatura, mayor nivel de agitación molecular, y la rotura de enlaces provoca el desmoronamiento de la estructura cristalina.

Las reacciones que absorben mayor energía son las de pérdida del agua de cristalización de los minerales de arcilla. Ello sucede entre 550 y 800°C, en función del tipo de mineral presente y del grado de cristalización. Entre los minerales de arcilla los que absorberán más calor serán aquéllos que contengan más agua de constitución, por cuanto la energía absorbida es proporcional a la masa de agua a evaporar.

Así, dentro de los minerales de arcilla de interés cerámico, las arcillas de naturaleza caolinítica son las que contienen mayor proporción de agua de constitución. Por ello son las que presentan mayor necesidad de calor de reacción. Además se da la circunstancia que estas arcillas son bastante refractarias lo que complica la situación. Es decir, una masa refractaria precisa

mayor temperatura de cocción, lo que se traducirá en un consumo energético mayor.

De los minerales no arcillosos, el cuarzo no tiene ninguna trascendencia en cuanto al balance energético. Cosa diferente sucede con el carbonato de calcio presente. La reacción de descomposición del carbonato de cal comienza sobre 700°C y, de análogo modo a lo que acontece con los minerales de arcilla, depende del grado de cristalinidad. La reacción es endotérmica y absorbe calor.

Con la excepción del carbonato de cal y la dolomita los otros minerales no arcillosos presentes en la arcilla no intervienen, de manera significativa, en la absorción o cesión de calor.

En resumen, se puede concluir que el calor de reacción será tanto mayor cuanto más mineral de arcilla y carbonatos contenga la arcilla.

Como se verá en la parte experimental de esta Tesis, uno de los objetivos principales es la reducción del calor de reacción. Un camino que se ha seguido consiste en la paulatina sustitución de la arcilla por ceniza volante de central termoeléctrica que consume carbón [39].

El calor sensible de los gases en la chimenea

El calor sensible de los gases a la salida (Q_p), o pérdidas de energía en forma de calor en la chimenea, se calcula multiplicando la masas de gases (M_g), o el caudal, por el calor específico (C_e) y por el salto térmico desde la temperatura de salida hasta la ambiente.

Como sea que el calor específico es, en la práctica, una constante y el salto térmico tiene el tope en la temperatura mínima de salida que, a su vez viene determinada por el punto de rocío, se concluye que Q_p depende del caudal de gases.

En el caso de los hornos túneles el caudal es debido, en gran parte, a la entrada de aire parásito por la zona de precalentamiento del horno provocado por la depresión del tiro. Tal inconveniente, debiéndose mantener a lo largo del horno una determinada curva térmica, lleva consigo la necesidad de calentar inútilmente una gran cantidad de aire, con fuertes pérdidas energéticas.

El aire parásito no figura en ninguna partida específica del balance térmico pero su magnitud afecta directamente al calor sensible de los humos y su incidencia es determinante para el consumo global del horno.

El ventilador de tiro genera una depresión que provoca el arrastre de los gases del interior del horno pero, a la misma vez, la depresión reinante aspira el aire a través de la puerta de entrada y de la parte inferior de la vagoneta por falta de hermeticidad.

El caudal de aire parásito aspirado puede llegar a ser tan importante que supere la masa de los propios gases de combustión. La repercusión en el consumo es doble. Por una parte, el caudal de aire parásito aspirado va en detrimento del caudal de gases del interior del horno, por lo que será preciso aumentar la depresión del ventilador, con ello se calienta una masa importante de aire que se evacúa al exterior sin ningún beneficio. Por otra parte, la mezcla del aire ambiente con los gases del interior conduce a una reducción drástica de la temperatura de salida de gases con el peligro de alcanzar el punto de rocío.

El ceramista suele comprobar la temperatura de los gases en la chimenea a partir de un termómetro inserto en la misma. De hecho la temperatura que lee el termómetro es la correspondiente a la mezcla de los gases que proceden del interior del horno una vez mezclados con el aire parásito. Los hornos de cocer ladrillos disponen de un sistema de cierre de doble guillotina. Es eficaz pero obliga a un régimen de impulsión discontinuo de las vagonetas.

En la zona de gran fuego, y en la de enfriamiento, el fenómeno es al revés: debido a la presión positiva los gases del interior del horno pasan a la parte baja de la vagoneta. Las vagonetas suelen estar machihembradas por medio del refractario que constituye la propia solera. Ello actúa de escudo térmico contra la radiación. Sin embargo, esto no es eficaz contra la filtración de gases, ya sea en un sentido u otro. Para ello debe instalarse un doble cierre hermético con fibras cerámicas [40].

Las pérdidas de calor a través de las paredes

En este apartado tan sólo se lleva a cabo una breve descripción de las principales características de los elementos que componen las paredes de los hornos.

En vista a las propiedades de acumulación de calor o de aislamiento térmico la Figura 31 proporciona las líneas básicas de las características de los materiales aislantes y refractarios. Para la construcción de hornos, ateniéndose sólo a criterios de ahorro energético, es indispensable el uso de materiales cuando más aislantes mejor. Sin embargo, esta propiedad va en detrimento de las propiedades de resistencia mecánica. Por tanto el proyectista deberá lograr un equilibrio entre ambas.

En los hornos continuos la característica que debe vigilarse en aras a un bajo consumo de energía son las pérdidas de calor a través de las paredes, mientras que en el caso de hornos intermitentes hay que prestar especial atención a la acumulación de calor.

La figura clasifica los materiales que intervienen en la construcción de los hornos, en tres tipos básicos:

- Materiales conformados (ladrillos), ya sean refractarios, aislantes mixtos.
- Materiales a granel (hormigones). Se aplican en masa y adquieren las propiedades una vez han entrado en servicio.

- Fibras, ya sean cerámicas, minerales o de otro tipo.

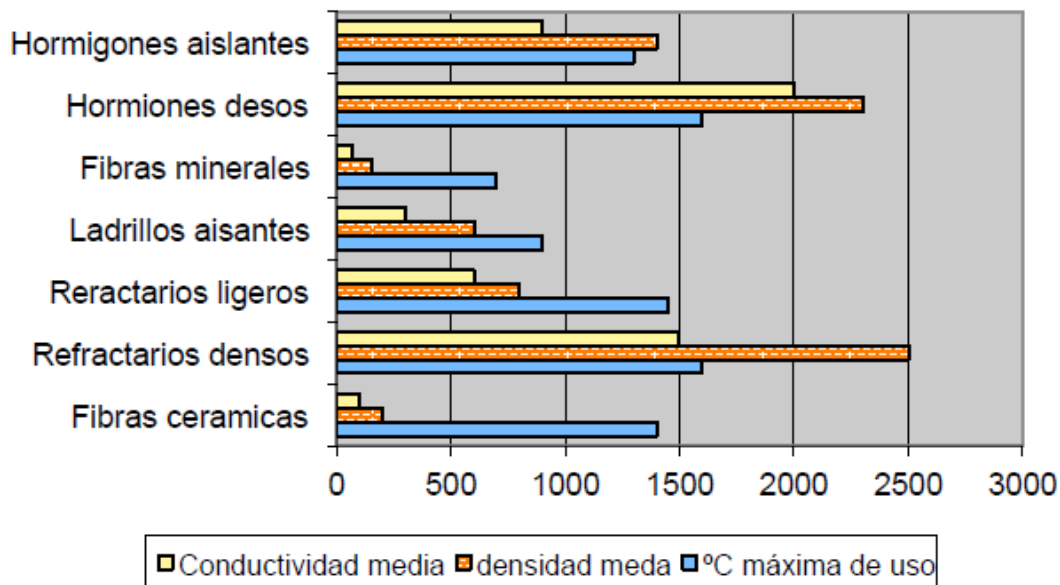


Figura 31. Propiedades de los materiales aislantes y refractarios en función de la temperatura, en °C [32].

Para cualquier aplicación es imprescindible conocer las prestaciones básicas de los diversos tipos de revestimientos, ya sean refractarios como aislantes, que integran la pared de un horno:

- **Temperatura máxima de utilización:** como medida de precaución hay que diseñar el elemento para que sea capaz de resistir una temperatura superior a la teórica de utilización. Hay que señalar que para simplificar el dibujo y dar una idea más general se ha limitado el parámetro. En realidad cualquier material puede usarse en una banda mucho más amplia que la que indica la gráfica.
- **Densidad media:** en realidad la densidad aparente del material es la que confiere al producto las propiedades térmicas, ya que la densidad es una cierta medida de la porosidad y ésta condiciona el comportamiento de transmisión del calor a elevadas temperaturas. En términos técnicos de composiciones de paredes de hornos, y generalizando, se puede afirmar que la frontera entre materiales ligeros y densos se halla en 900 kg/m³.
- **Conductividad térmica:** la conductividad que indica la tabla se refiere a la conductividad media a la temperatura normal de uso. Es de destacar la casi perfecta correlación existente entre la densidad y la conductividad. El valor de 1 kcal·m/m²·h·°C marca la frontera entre los materiales refractarios y los aislantes. Para que los valores fueran comparables entre ellos, las cifras correspondientes a la conductividad se han multiplicado por 1.000.

Efecto del factor tiempo sobre el consumo en una cocción en proceso intermitente

La estructura del balance térmico de un horno intermitente es completamente diferente a la de un horno que trabaja en régimen continuo.

En una cocción de régimen intermitente cada vez que se pone en marcha el horno se deben calentar las paredes, y ello supone una gran pérdida de calor puesto que cuando termina la cocción, el calor acumulado en las paredes debe disiparse. Sobre todo la partida que más afecta es la pérdida de calor sensible por los gases de combustión, es por ello que muchos hornos intermitentes funcionan con calentamiento eléctrico.

En una cocción discontinua el factor que más afecta al consumo energético es el tiempo. Para reducirlo al máximo hay que lograr que la transferencia de calor sea óptima. Para ello es preciso potenciar la convección a baja temperatura y la radiación a alta temperatura.

La comparación de balances de energía entre hornos cuyo diseño permite reducir mucho el tiempo total de cocción pone de relieve que el calor de reacción es obviamente el mismo, pero la acumulación de calor en un tiempo prolongado es muy importante, mientras que en la cocción rápida es poco relevante, igual que sucede con las pérdidas de calor a través de las paredes [41].

3.3.4 Uso de combustibles alternativos

En muchos lugares (en los países industrializados por la gran generación de residuos y en los países en vías de desarrollo por la precariedad en los sistemas de tratamiento de ciertos combustibles) es conveniente el fomentar tecnologías que propicien el uso de combustibles alternativos con todas las garantías técnicas y ambientales [42].

Una de ellas es la gasificación. Como dice la palabra, la gasificación consiste en transformar en gas un combustible sólido, que en buena ortodoxia no es nunca combustible (combustibles son los vapores y gases que emiten los sólidos al calentarse). El quemar trozos de carbón o biomasa genera mala combustión, con los problemas cerámicos que ello conlleva, y una gran contaminación. La gasificación deviene como una tecnología idónea para su aprovechamiento.

La gasificación es la oxidación parcial de un combustible. Para ello se requiere un poco de aire, del orden de un 30% del estequiométrico. En esta tesitura es obvio que se van a generar gran cantidad de gases inquemados, por tanto combustibles, que son precisamente los que se van a enviar (en forma de gas) al horno.

En la gasificación, la energía química contenida en el sólido se convierte en energía química contenida en un gas. Este gas se puede utilizar de forma

mucho más flexible (como materia prima de procesos químicos o como combustible en calderas, motores, turbinas o pilas de combustible). Las cenizas pueden considerarse un residuo o bien valorizarse como nutrientes, usándolas como material de construcción o como fertilizante, fabricación de vidrio, etc. Si la materia prima es un residuo orgánico con un bajo contenido en cenizas, y éstas no son aprovechables, se habrá conseguido, en cualquier caso minimizar considerablemente el volumen de residuo al tiempo que se inertiza y se aprovecha su contenido energético.

A la salida del gasificador, los gases salen a unos 450°C. Es conveniente usarlos en frío (por debajo de 100°C); con ello se han eliminado todos los alquitranes generados y el gas de síntesis puede ser enviado, directamente, hacia los quemadores.

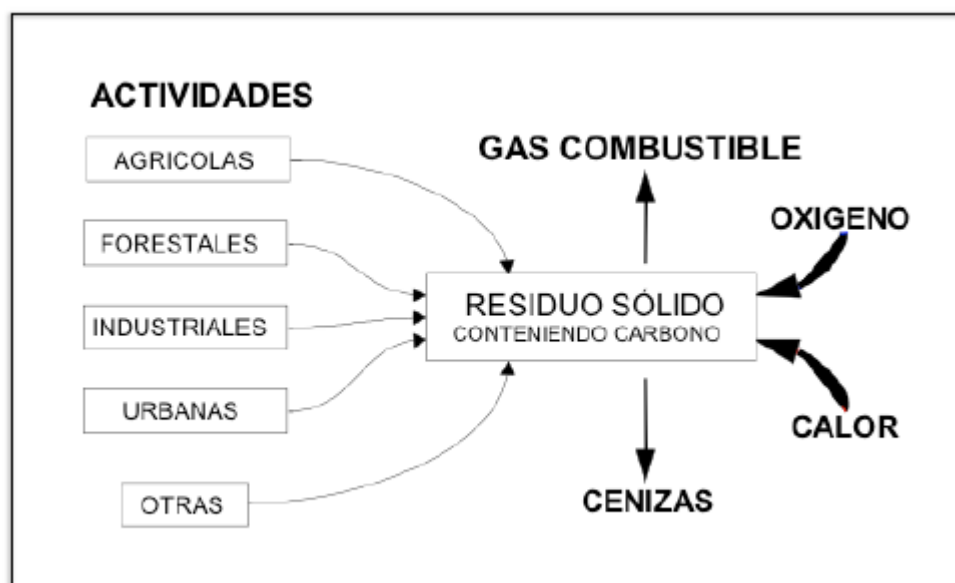


Figura 32. Uso potencial de la gasificación para tratamiento y valorización de residuos [43].

Este sistema permite el uso seguro, tanto cerámico como ambiental, de combustibles residuales o alternativos como:

- Biomasa.
- Cascarilla de arroz (muy frecuente en la India).
- Combustibles derivados de residuos sólidos urbanos (en Europa).
- Carbón de mala calidad (muy frecuente en la China).
- Fango de papelera.

Son susceptibles de ser gasificados aquellos materiales con un alto contenido en carbono: cualquier tipo de carbón, biomasa, residuos orgánicos y residuos carbonosos. Por su origen, los residuos orgánicos se pueden clasificar en:

- Agrícolas: incluyen una amplia gama de materiales lignocelulósicos generados por el sector agroalimentario. Entre ellos destaca, por su disponibilidad, la paja de trigo y de otros cereales.
- Forestales: incluye la madera procedente de la limpieza de bosques, aserraderos y otras industrias de transformación de la madera.
- Industriales: proceden generalmente de embalajes y palets, que se generan en grandes cantidades. Acostumbran a incluir papel, cartón, madera y plásticos (todos ellos con un alto poder calorífico). La presencia de plásticos clorados puede representar un inconveniente.
- Urbanos: los residuos sólidos urbanos (RSU) también pueden gasificarse si se elimina previamente el vidrio y los metales. El denominado RDF (Refuse Derived Fuel) es el combustible resultante del RSU una vez eliminados los inertes y buena parte del material fermentable.
- Mixto: se pueden incluir en este apartado fangos de depuradora, neumáticos, otros residuos de automóvil y madera procedente de la construcción y demolición de edificios. Los fangos de depuradora, si bien tienen un alto contenido en carbono, presentan dificultades relacionadas con el alto contenido de humedad, gran cantidad de cenizas y la presencia de metales pesados. La madera procedente de derribo de edificios también puede contener metales pesados en cantidades significativas.

Si se compara con otras tecnologías, la gasificación posee muchos atributos positivos, lo que contribuye a estimular el mercado actual. La gasificación es la única tecnología de conversión energética que ofrece simultáneamente flexibilidad y ventajas, tanto en la alimentación como en la tipología del producto. Todas las materias primas conteniendo carbono, incluyendo residuos peligrosos, residuos sólidos urbanos, fangos de depuradora, biomasa, etc., pueden ser gasificados tras su preparación para producir gas de síntesis limpio para su posterior procesado.

Comparada con los sistemas de combustión, la gasificación es una tecnología de mayor eficiencia y menor impacto ambiental cuando se trata de producir electricidad a bajo coste a partir de materiales sólidos, y puede llegar a aproximarse a la producción de electricidad en ciclo combinado a partir de gas natural. Se puede llegar a conseguir una mayor eficiencia si se integra con el uso de pilas de combustible y otras tecnologías avanzadas. La mayor eficiencia en la producción de electricidad repercute en la disminución de costes de operación y menor producción de CO₂. Adicionalmente, el proceso de gasificación puede ser adaptado incorporando tecnologías avanzadas para el secuestro del CO₂ con un reducido impacto en los costes y la eficiencia térmica. Esta característica será uno de los factores más importantes para la selección de tecnología en las futuras plantas de energía.

Por otro lado, los productos de la gasificación pueden limpiarse y depurarse mucho más fácilmente que los procedentes de la combustión para la

reducción de emisiones de azufre y óxidos de nitrógeno. En general, el volumen de gas combustible procesado en una planta de GICC para su limpieza es, aproximadamente, la tercera parte que el que correspondería a una central eléctrica convencional. Esto repercute en una reducción de costes en los equipos de prevención de la contaminación. Además, la eliminación de azufre, nitrógeno y otros contaminantes a partir del gas reductor que sale del gasificador es también mucho más fácil que a partir de los gases de combustión. Todo ello repercute en que las emisiones de azufre y óxidos de nitrógeno sean inferiores en un orden de magnitud a las correspondientes a los procesos de combustión convencional. Las plantas de gasificación también pueden configurarse, si es necesario, para alcanzar un nivel cero de emisiones.

Todas las características señaladas hacen prever buenas perspectivas de futuro para la gasificación en un entorno marcado por una mayor competitividad en el mercado eléctrico, por unas regulaciones cada vez más estrictas en cuanto a emisiones de azufre, óxidos de nitrógeno, otros contaminantes atmosféricos y partículas, y por los tratados de reducción de emisiones de GEI. Para ser competitiva y elegida como la tecnología más adecuada en este marco referencial, Stiegel y Maxwell, del Departamento de Energía de EE.UU., apuntan la necesidad de que las tecnologías puestas en el mercado han de ser capaces de tener una eficiencia térmica superior al 60%, costes de inversión inferiores a 1.000 \$US/kWe, emitir muy poco o nada de azufre y óxidos de nitrógeno, otros contaminantes atmosféricos y partículas, utilizar todas las fuentes que contienen carbono, producir una amplia y variada gama de productos especializados, y capturar y secuestrar dióxido de carbono. De todas las tecnologías avanzadas en estado de desarrollo, las tecnologías basadas en la gasificación son las únicas, según Stiegel y Maxwell, que tienen el potencial de cumplir tales objetivos con costes de producción iguales o inferiores a los del mercado actual [43].

Existen, hoy en día, otros sistemas de conversión energética de los nutrientes derivados de la biomasa (como la pirólisis). En la medida que el precio del petróleo se vaya incrementando y que los Tratados Internacionales sobre compromisos de limitación de emisiones de CO₂ se vayan cumpliendo, estas tecnologías emergerán y, en el caso concreto de la cerámica, van a ser de vital importancia [44].

3.3.5 Combustibles renovables como materia prima en la pasta

La vertiente de empleo de combustibles renovables (nutrientes tecnológicos de naturaleza orgánica) como elemento constitutivo de la formulación de la pasta cerámica es uno de los objetivos fundamentales de esta Tesis y forma parte esencial de la parte experimental.

El combustible, preferentemente residual, puede incorporarse a la pasta en cantidades que dependen de la caracterización del residuo y de las características que se desean obtener tras la cocción.

El combustible, desde el interior de la pasta, aporta un notable poder calorífico que reduce de manera notable el consumo específico del horno. La tecnología proporciona unas ventajas claras:

- Aporta un poder calorífico, lo que supone un ahorro de energía.
- Genera porosidad en el interior del ladrillo, que lo convierte en un aislante térmico y más liviano.
- También incorpora la fracción no orgánica del residuo, con lo que la tecnología deviene como una alternativa al tratamiento de residuos.
- A los ingresos procedentes del ahorro de energía debería añadirse los provenientes del tratamiento de residuos.
- Algunos de los componentes del residuo actúan como fundentes, lo que permite reducir la temperatura de cocción y con ello reducir el consumo energético.

Sin embargo, su uso puede conllevar ciertos problemas:

- La porosidad cerrada generada por la desaparición del combustible torna la masa cerámica en aislante, con lo que se entorpece la transmisión del calor. O sea, es más complicado llegar al final de la cocción.
- Si no se toman las debidas precauciones se pueden liberar compuestos tóxicos a la atmósfera procedentes del combustible.
- Aparición de corazón negro.
- Disminución de la resistencia mecánica.
- Esta tecnología presenta problemas cuando se usan ciclos rápidos de cocción (en el caso de los pavimentos y revestimientos).

Precisamente, la disminución de la conductividad térmica es debido a la formación de porosidad y a la propia diferencia de conducción térmica; la materia lignocelulósica es más aislante que el material inorgánico (arcilla). El resultado es que los volátiles salen al exterior cuando el nivel térmico de la pasta es muy alto. En la parte experimental de esta Tesis se incide mucho en ello. Además, la inserción de nutrientes tecnológicos orgánicos en la pasta debe considerarse como una medida de eficiencia energética, por tanto, debe prevalecer sobre las medidas de ahorro de energía que se exponen en el párrafo siguiente [45].

3.3.6 Granulometría y conductividad térmica

Existen tres maneras de crear porosidad en el interior de una matriz cerámica:

- A base de introducción de materia orgánica.
- Con una distribución granulométrica que asegure una máxima porosidad.
- Con una combinación de ambas.

La primera vía, la inserción de materia orgánica en la formulación de la pasta cerámica, es, precisamente, uno de los objetivos de esta Tesis y los resultados se exponen en la parte experimental.

La segunda vía es la desarrollada por el análisis de la distribución granulométrica de los granos. Este análisis correlaciona el tamaño de grano con la porosidad de acuerdo con la Tabla 16 (más adelante se desarrolla con más amplitud para mezclas terciarias).

Tabla 16. Granulometría y mínima porosidad [26].

MEZCLA BINARIA	Cantidad	Tamaño
% Finos	35%	De 0 a D/10
% Gruesos	65%	De D a D/10

Como es obvio el término medio y fino es relativo. En el caso de un ladrillo común el tamaño máximo suele ser de 4-5 mm. De este modo el término grueso se refiere a los granos cuyo tamaño está comprendido entre D y D/2: 4 y 2 mm. El término medio entre D/2 y D/10: 2 y 0,4 mm; y el fino es inferior a 0,4 mm. Todo ello teniendo en cuenta la distribución granulométrica continua de máxima densificación (según Fuller) [26].

Por lo que hace referencia a la inserción de materia orgánica, básicamente serrín de madera, para la producción de ladrillos aislantes la bibliografía [46] cita la Tabla 17.

Tabla 17. Relación entre la densidad aparente y la conductividad [46].

	kg/m ³	W/m°K
Ladrillo común	1.850	0,965
Ladrillo aislante (1)	900	0,188
Ladrillo aislante (2)	750	0,163
Ladrillo aislante (3)	550	0,128
Ladrillo aislante (4)	450	0,113

Las densidades aparentes inferiores a 1.200 kg/m³ no tienen aplicación en construcción convencional, ya que presentan una resistencia mecánica extremadamente baja. Los valores de los ladrillos aislantes se indican a título orientativo (se trata de ladrillos de kieselguhr con arcilla que se emplean como aislantes en hornos en segunda y tercera capa). En todos ellos la porosidad es superior al 70%.

De todo ello puede colegirse que existe una correlación evidente entre la densidad aparente y la conductividad térmica.

3.3.7 Medidas de ahorro de energía

Cualquier medida de ahorro energético se desarrollará a partir del balance térmico del horno, ya sea continuo o intermitente.

El uso de pastas o composiciones más fundentes que generen una fase

amorfa suficiente a menor temperatura favorece todos los parámetros que intervienen en el balance térmico.

Las composiciones arcillosas a base de minerales illíticos contienen una proporción elevada de álcalis (óxidos fundentes), como es el caso de las cenizas fondo de la quema de poda del olivo, así como óxidos de hierro, o de la ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz. Por otra parte, estos minerales de arcilla presentan una menor cantidad de agua de constitución en su estructura molecular. Es evidente que la sustitución de arcilla por ceniza volante disminuye el contenido de arcilla y, por tanto, del agua de constitución.

No son beneficiosas, desde el punto de vista de ahorro energético las composiciones ricas en carbonatos.

Otro factor relacionado con la naturaleza de la pasta que afecta directamente al consumo específico es el espesor de las piezas. Siempre que la estabilidad mecánica de la pieza lo permita, los espesores de las piezas han de ser lo más reducidos posibles. Las consecuencias secundarias son un ahorro de materias primas, transporte, embalaje, etc.

Por el interior de la cerámica el calor se transmite por conducción. Como sea que la masa cerámica es mala conductora del calor, cuanto más delgadas sean las paredes, mejor. Además, si hay una cantidad importante de porosidad cerrada, la conductividad se reduce y el peligro de choque térmico por diferencias de temperatura aumenta.

3.4 LA ECONOMIA CIRCULAR

La Ley de Lavoisier se puede enunciar como: “En una reacción química ordinaria la masa permanece constante, es decir, la masa consumida de los reactivos es igual a la masa obtenida de los productos”. Una excepción que hay que tener en cuenta es la existencia de las reacciones nucleares, en las que la masa sí se modifica de forma sutil, en estos casos en la suma de masas hay que tener en cuenta la equivalencia de la energía.

En consecuencia y, a escala planetaria, de acuerdo con la ley de la conservación de la masa, ésta es una constante y no se puede aumentar ni disminuir (a no ser que choque algún meteorito contra la Tierra). Si se sigue contaminando la Tierra y se continúa desperdiciando y tirando las materias primas, nuestro planeta se transformará en un mundo con límites, donde la producción y consumo se verán cada vez más limitados; convirtiendo la Tierra en un vertedero. La Figura 33 viene a ser el resumen del proceso de “la cuna a la tumba” (from cradle to grave) [47].

Existen tres campos de acción que se cruzan e interrelacionan formando la base teórica del diseño de la cuna a la cuna.

Social: A lo largo del ciclo de vida del producto intervendrán personas tanto en su fabricación, como uso y reciclado, por eso debe ser seguro y respetar

la forma de vida de cada uno de los usuarios que tendrá.

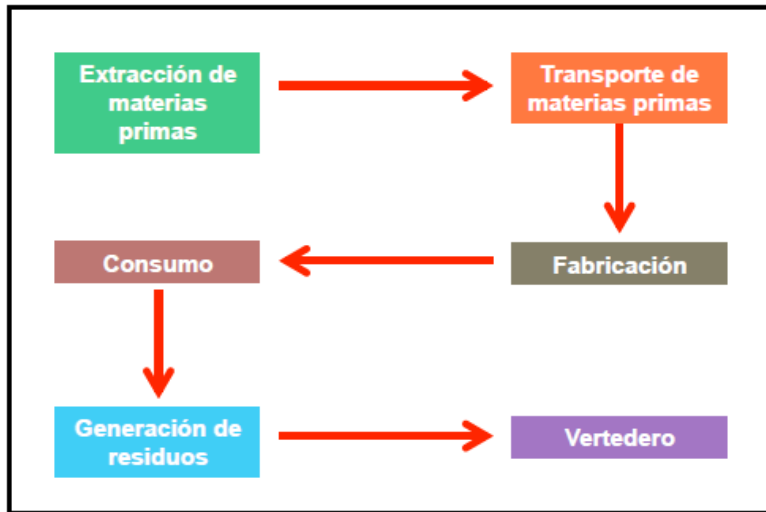


Figura 33. “De la cuna a la tumba” (Fuente: Elaboración propia).

Ecológico: Estudia el impacto que tendrá el producto en la naturaleza, no sólo al momento del descarte sino durante su uso, transporte y fabricación. La naturaleza deja de verse como fuente de recursos, y, en cambio, es el producto el que se vuelve fuente de recursos para la naturaleza, al final éste se tendrá que asimilar como un nutriente.

Económico: Como dice la diseñadora industrial Petz Scholtus: “si nos remitimos al origen etimológico de las palabras, la eco-logía es el estudio del hogar (la naturaleza) y la eco-nomía es la administración del hogar”.

- La naturaleza deja de ser explotada para crear capital y la ecología deja de ser un argumento para el llamado “green washing” de las empresas.
- Se elimina el concepto de vertido, se optimizan los procesos y se aprovechan los flujos naturales sin perder de vista que el proyecto debe ser económicamente sustentable.
- Los diseños deben ser aptos para producir localmente y con los medios disponibles.
- La economía crece con el intercambio de bienes, no necesariamente con la producción de nuevos.

El concepto “de la cuna a la cuna” (cradle to cradle, C2C) es un nuevo paradigma en la producción. Tradicionalmente, la consigna principal del ecologismo ha sido “reducir, reutilizar, reciclar”. Reducir el impacto sobre el medio ambiente sólo provocaría una ralentización del mismo.

El C2C propone atajar los problemas de raíz, es decir, que en vez de reducir los consumos de energía, hay que centrarse en que desde

la propia concepción de cualquier producto, estrategia o política se tengan en cuenta todas las fases de los productos involucrados (extracción, procesamiento, utilización, reutilización, reciclaje...) de manera que ni siquiera sean necesarios los gastos de energía, incluso que el balance de gastos y aportes sea positivo.

La idea de ecoeficiencia se centra en mantener o incrementar el valor del producto mientras disminuye su impacto ambiental. Los principales puntos serían:

- Cualquier material, residuo o no, puede ser aprovechado en alguna cadena de producción.
- Minimizar la energía embebida en el material y, si puede ser, que la energía sea de origen renovable.
- Los procesos industriales deben tener en cuenta las interacciones con los sistemas naturales en los que se enmarcan.
- Para los productos de servicios que no se consumen, sino que prestan al usuario un determinado servicio, como en el caso de los ladrillos, la propuesta es que permanezcan en ciclos técnicos cerrados donde estén seguros y puedan reutilizarse.

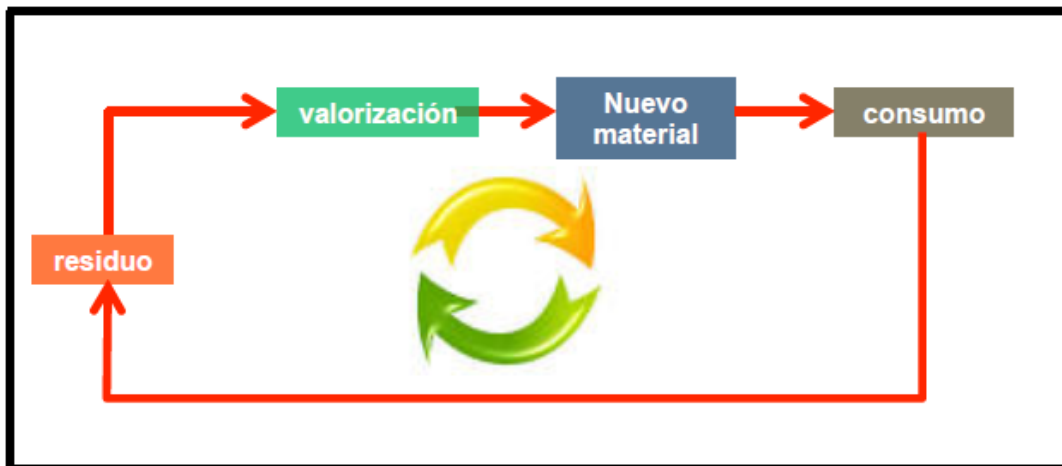


Figura 34. De la cuna a la cuna.

El término ecoeficiencia fue oficialmente promovido por el Business Council for Sustainable Development (Consejo Empresarial para el Desarrollo Sostenible), un grupo de 48 promotores industriales que incluía industrias poco ecológicas, como Dow Chemical o DuPont, entre otras. Se deben a este grupo las famosas tres “R” del movimiento “reducir, reutilizar, reciclar” que tan populares se han hecho entre la vanguardia ecologista. Evidentemente, reducir el consumo de recursos, el uso de energía, las emisiones y los residuos resulta también beneficioso para el medio ambiente, pero hay que insistir que tan sólo alarga el desenlace del sistema.

En nombre de la ecoeficiencia se ha propuesto limitar la cantidad de

emisiones peligrosas producida por la industria. Sin embargo, al ritmo actual, puede ser que no sea suficiente para evitar las desastrosas consecuencias para los ecosistemas. Reutilizar residuos por parte de algunas industrias es encomiable, pero no evita la propia toxicidad de los mismos durante su manipulación. En muchos casos, esta “reutilización” tan sólo sirve para trasladar el problema de un sitio a otro.

Hay que admitir que nuestro mundo sobrevive con diseños que son destructivos y poco inteligentes. Se pueden promover normas pero, en realidad, como lo demuestra la “compra-venta de emisiones” propuesta por el propio Protocolo de Kioto no hacen más que legalizar licencias para contaminar. Este permiso puede autorizar que una papelera en el sudeste asiático pueda verter productos clorados a las aguas, provocar enfermedades a la población local y destruir los ecosistemas, estando dentro de la legalidad.

Evidentemente, la ecoeficiencia aplicada a una vivienda permite ahorrar energía, gracias al aislamiento en paredes y ventanas, reduciendo así la carga sobre los sistemas de aire acondicionado del edificio para su refrigeración, y, por ende, disminuyendo la cantidad de energía utilizada proveniente de combustibles fósiles. Pero no parte de la idea clave, que está en el diseño mismo de la propia vivienda.

La diferencia entre un edificio ecoeficiente y la ecoefectividad es la que existe entre una vivienda iluminada con bombillas compactas de bajo consumo (porque tiene ventanas pequeñas, está mal orientada, etc.) y la que ha sido diseñada para que sea soleada, repleta de luz natural y aire fresco, en definitiva, agradable para vivir. La ecoeficiencia no cuestiona las prácticas y métodos básicos que hasta ahora han contribuido a degradar el planeta, aunque gracias a la misma se haga más despacio. Por contra, la ecoefectividad propugnada por William McDonough y Michael Braungart preconiza trabajar sobre las cosas correctas sobre los productos, los servicios y los sistemas correctos, en lugar de hacer que las cosas incorrectas sean menos malas. Una vez que se están haciendo las cosas correctamente, entonces sí tiene sentido hacerlas “bien” con la ayuda de la eficiencia, entre otras herramientas.

La ecoefectividad es un nuevo paradigma para el diseño de nuestro mundo. Un diseño que abarca desde la visión del objetivo inicial hasta el producto o sistema que lo compone, hasta considerar la totalidad. En realidad, la perspectiva ecoefectiva es una innovación tan extremada que provoca algo completamente distinto a lo ya conocido. No propone soluciones necesariamente radicales, sino un cambio de perspectiva. Una nueva perspectiva que debe seguir y conservar los ciclos de la naturaleza y que debe verse no tanto como una disciplina, sino como una declaración de compromiso. [48].

3.4.1 La economía circular en la cerámica

Con el auge de la construcción sostenible ha surgido el interés por optimizar ambientalmente los materiales que se emplean en esta importante actividad. La construcción es un sector que a nivel mundial tiene una muy importante dinámica económica, puesto que es un motor nato de generación de riqueza. Igualmente es fundamental en términos sociales por su contribución de empleo indirecto, mano de obra calificada, profesionales y generación de conocimiento científico y tecnológico. Pero también tiene una alta incidencia en lo ambiental; en su haber hay efectos de agotamiento de recursos, generación de residuos, emisiones de gases efecto invernadero, sustancias peligrosas, etc.

Uno de los materiales más representativos de la construcción lo constituye la gama de los cerámicos. Por ello, buscar una construcción sostenible significa en buena medida buscar materiales cerámicos de mejor desempeño ambiental y eso conlleva necesariamente evaluarlos según la técnica del ACV (Análisis del Ciclo de Vida).

En el ciclo de vida de un material cerámico habrá que considerar los efectos ambientales originados por:

- La extracción y modelos de sistemas de producción de las arcillas, el agua, la electricidad, los combustibles, aditivos, etc.
- El proceso productivo, principalmente lo que tiene que ver con las etapas energéticas del mismo.
- El transporte, la logística de entrega y el uso o aplicación del producto.
- El vertido o reuso del material una vez terminada su vida útil.

En las ladrilleras es práctica habitual descartar los ladrillos cocidos rotos. Desde el punto de vista cerámico no existe ningún inconveniente para reusar este “grog” (cascote). En esta Tesis la misión de las cenizas volantes de las centrales termoeléctricas juegan un poco este rol. De hecho, teniendo en cuenta que el “grog” contiene de un 50% de fase amorfa, y que es activa a menor temperatura que las cenizas volantes, es evidente que su empleo será muy beneficioso.

La industria de la construcción es una actividad productiva en la cual las condiciones económicas juegan un papel muy importante. Para la materialización de un proyecto es necesario tener en cuenta que los recursos son limitados y es necesario el ahorro energético; es decir, el proyecto a desarrollar debe ser con criterio ecológico en la materialización de los procesos.

El criterio ecológico en la valoración de los procesos de materialización debe ser eficiente en sí mismo y compatible con un desarrollo que no lesione el patrimonio medioambiental. Se debe construir y usar (reparar en caso que sea necesario) de manera que los materiales y componentes de la edificación permanezcan íntegros en su totalidad, asegurando la integridad de los habitantes frente a eventos como incendios o sismos.

La integridad de un edificio a largo plazo, además de ser una condición económica, garantiza la seguridad para los usuarios directos y en ciertos casos son parte de la memoria de un lugar, es decir son signos de su identidad cultural y arquitectónica.

La arquitectura y la construcción, bajo los fundamentos axiológicos del construir bien, fijan como objetivos principales: la adecuación del ambiente de los espacios habitables, la integridad a largo plazo del edificio y sus ocupantes, y la eficiencia directa y ambiental de sus procesos de materialización.

Los fundamentos reafirman criterios de valor: el proceso de diseñar y construir una obra pasa por dos fases: previa y productiva. En la fase previa se diseña el proyecto, que debe ser potencialmente adecuado para que pueda ser ejecutado. En la segunda fase de materialización del proyecto, se debe disponer de materiales, herramientas y un buen equipo de trabajo; sólo así se logra lo diseñado previamente. El éxito al final de la obra depende del desarrollo correcto de las fases de diseño y de producción. Por lo anterior, el conjunto de manipulaciones, transformación e instalación de materiales que permiten el paso de lo proyectado a lo ejecutado, se define como técnicas de producción.

Los materiales utilizados en la construcción de edificios tienen un gran impacto medioambiental, causado por su extracción, procesamiento, transporte, uso y eliminación.

La energía es un criterio útil para determinar el grado de sostenibilidad de los materiales de construcción elegidos pero no es lo único. Hay otros impactos que deben considerarse, como la contaminación del aire y del agua [49].

La energía está implícita en la materia, pues todo organismo constituye un sistema energético que requiere energía para subsistir. En el contexto cultural no se tiene en cuenta la dimensión energética de los materiales, la atención se centra más en su apariencia física. La naturaleza es intrínsecamente ahorradora, ya que tiende a conservar estables las cantidades globales de materia y energía.

Los materiales de origen orgánico han sido rechazados desde hace algún tiempo por razones estéticas o por su bajo rendimiento, pero están siendo rehabilitados con el desarrollo de nuevas técnicas. Los principales materiales orgánicos son: subproductos de las labores agrícolas, forestales, podas urbanas, residuos de la industria de la alimentación, residuos sólidos urbanos, subproductos de la industria de la madera, aislantes de fibra natural, entre otros.

3.4.2 Aspectos económicos de la economía circular

La economía lineal ha alcanzado sus límites, y la nueva fórmula económica tiene por objeto el uso eficiente de los recursos. Además, genera empleo en el sector de la gestión de residuos. La economía circular asegura el suministro y la reindustrialización de un territorio donde la escasez y la fluctuación de costes de materias primas son dos factores importantes. Así pues, los residuos generados por unos se convierten en recursos para otros.

La economía circular se basa en producir bienes y/o servicios, reduciendo el consumo y desperdicio de recursos empleados. Los aspectos más relevantes de este nuevo concepto de economía son la intersección de los aspectos ambientales y económicos.

Los precios de las materias primas deberían reflejar los impactos ambientales. Para lograr un uso racional de los recursos, deben reflejar el coste real de la actividad. Ello debe formar parte de las “reglas del juego” que se deben aplicar en favor de los ciclos de desarrollo positivos.

En resumen: las materias primas extraídas de la naturaleza deberían estar gravadas con un impuesto verde, mientras que si se sustituyen por nutrientes tecnológicos o residuos, éstos deberían ser bonificados.

Los impuestos verdes son aquellos que tienen como objetivo central la conservación y protección del medio ambiente, el cual es más vulnerable por el uso y abuso de la intervención humana.

Las razones más importantes para crear impuestos ambientales se basan en las siguientes premisas:

- Generar ingresos que puedan tener destinos específicos para la conservación y mantenimiento de recursos naturales.
- Buscar comportamientos que incidan en el consumo de ciertos productos que causan menos impacto ambiental sobre su entorno.
- Fomentar e incentivar la búsqueda de tecnología que permita la creación de nuevos métodos y utilización correcta de insumos y materias primas para productos con menos impactos ambientales negativos.

Los impuestos verdes bien aplicados deberían generar:

- Políticas que permitan al estado el manejo de los recursos recaudados en mejoras y mantenimiento de los recursos naturales.
- Cambio en el comportamiento de consumo buscando tendencias más ecológicas.
- Búsqueda de técnicas y tecnologías más verdes para la creación de productos o sus sustitutos.
- Resultados medibles que permitan cuantificar el impacto generado por los mismos.

Lo que no debería crear un impuesto ambiental es:

- Distorsionar el mercado con cargas fiscales que produzcan ventajas competitivas para ciertos sectores.
- Reducir el déficit público.
- Incrementar o mantener gasto público.
- Utilizar los recursos en otra cosa que no sea para lo que fue creado.

A partir de los años setenta los países miembros de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), han introducido en sus sistemas fiscales impuestos, tasas y contribuciones que permiten comportamientos en los usuarios que incidan y busquen incentivos para disminuir el impacto negativo en el medio ambiente.

Por datos proporcionados por la misma OCDE se sabe que los países con mayor nivel de contaminación de CO₂ son Estados Unidos, China, Rusia, India y Japón; en cambio, y curiosamente, los países con mayor carga fiscal por impuestos verdes son Holanda, Dinamarca, Australia, Noruega y Suecia.

Estos países han centrado su carga fiscal de recaudación en temas como: productos energéticos que producen mayor cantidad de CO₂, emisión de aire contaminado, impuestos a vehículos con mayor contaminación tanto por su kilometraje de uso como por el peso del mismo, contaminación que puede llegar al agua o su consumo excesivo, generación de residuos tóxicos y contaminantes del medio ambiente; siempre tratando de castigar a quien más contamina.

En Latinoamérica son ya algunas legislaciones que han incluido políticas sobre los impuestos verdes. Una de las más avanzadas en este tema es México, que lleva ya más de un quinquenio buscando reducir su grave problema de contaminación de CO₂.

Como conclusión, se debería insistir en que nuestras legislaciones incluyan impuestos verdes que busquen disminuir impactos ambientales medibles y que vayan acorde con nuestras realidades [50].

3.5 LOS NUTRIENTES TECNOLÓGICOS

Los nutrientes técnicos hacen referencia a los componentes tecnológicos que son poco aptos para los seres vivos y, por ello, suelen ser abandonados degradando el entorno. Dichos recursos abandonados se deberían diseñar para poder ser ensamblados y reusados un gran número de veces, favoreciendo la reutilización de materiales y el ahorro energético.

La diversidad es una fortaleza: los ecosistemas por ejemplo, una escombrera minera están compuestos por una gran diversidad de minerales y de interacciones entre los mismos. Ello abre una puerta al uso de los nutrientes.

En la época en que las mineras no tenían empacho en formar escombreras a

pie de explotación, la tecnología tampoco estaba muy desarrollada. Si a ello se suma que la ley de muchos minerales es bajísima (por ejemplo, la minería del cobre parte de rocas cuyo contenido en cobre apenas alcanza el 1%), el sentido común dice que estas escombreras son auténticas fuentes de nutrientes tecnológicos. Este tema cobra especial relevancia en la fabricación de cerámica estructural.

El autor de esta Tesis ha fundado y ha sido director de la Bolsa de Subproductos de Cataluña durante 22 años. En este período ha entrado en contacto y ha conocido innumerables tipos de residuos de los que se lleva a cabo una exposición de los que atañen a esta Tesis [51]. Además ha ayudado a crear un organismo similar en otros países de América

3.5.1 Marco internacional de los impuestos verdes

En el marco estadístico armonizado desarrollado en 1997 conjuntamente por Eurostat, la Comisión Europea, la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OECD) y la Agencia Internacional de la Energía (IEA), se definen los impuestos ambientales como aquéllos cuya base imponible consiste en una unidad física (o similar) de algún material que tiene un impacto negativo, comprobado y específico, sobre el medio ambiente.

Aunque los impuestos verdes no constituyen en sí un aspecto tecnológico, si han devenido cruciales para conservar y proteger el medioambiente, así lo ha entendido la población y la administración, por tanto en una visión más global se justifica hacer una referencia a ellos en esta Tesis.

Se incluyen todos los impuestos sobre la energía y el transporte, y se excluyen los impuestos del tipo valor añadido.

La definición general de impuestos usada en este marco estadístico coincide con la de las cuentas nacionales: los impuestos son pagos obligatorios recaudados por las Administraciones Públicas y los beneficios proporcionados al sujeto pasivo no están directamente ligados al pago.

Las principales categorías de bases imponibles con interés ambiental son las siguientes:

Emisiones al aire

Emisiones de NO_x medidas o estimadas. Contenido de SO₂ de los combustibles fósiles. Otras emisiones al aire. Sustancias que reducen la capa de ozono.

Efluentes al agua

Efluentes medidos o estimados de materias oxidables (BOD, COD). Otros efluentes al agua. Recogida y tratamiento de efluentes, impuestos anuales fijos. Fuentes difusas de polución al agua: Pesticidas (basados en contenido químico, precio o volumen). Fertilizantes artificiales (basados en contenido

de fósforo o nitrógeno o en precio). Estiércol.

Gestión de residuos

Gestión de residuos en general (impuestos sobre la recogida o el tratamiento). Gestión de residuos, productos individuales (embalajes, envases). Ruido (despegue y aterrizaje de aviones. Tráfico urbano).

Productos energéticos

Productos energéticos usados para transporte. Gasolina sin plomo. Gasolina con plomo. Diésel. Otros productos energéticos para transporte (GLP y gas natural). Productos energéticos usados para otros fines: fuelóleo ligero, fuelóleo pesado, gas natural, carbón, coque, biocombustibles y otros combustibles.

Consumo de electricidad. Producción de electricidad. Consumo de gas ciudad. Producción de gas ciudad. Transporte.

Impuestos sobre las importaciones o ventas de vehículos de motor

Matriculación o uso de vehículos de motor, impuestos periódicos.

Recursos

Captación de agua. Extracción de materias primas (excepto petróleo y gas). Otros recursos (bosques).

Los impuestos ambientales en el sistema fiscal español

Dentro del sistema impositivo español se consideran Impuestos Ambientales, de acuerdo con la definición adoptada, los siguientes:

Impuesto sobre Hidrocarburos. Regulado por la Ley 38/1992 de Impuestos Especiales, que adapta el Impuesto sobre Hidrocarburos (Ley 45/1985, de 23 de diciembre de Impuestos Especiales) a las directivas comunitarias armonizadoras. Están incluidos en el ámbito objetivo del impuesto los productos destinados a ser utilizados como combustibles, o carburantes, aditivos para carburantes o para aumentar el volumen final de determinados carburantes.

Impuesto sobre la Electricidad. Incorporado a los impuestos especiales de fabricación por la Ley 66/1997, de 30 de diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y del Orden Social, que introduce en el texto de la Ley 38/1992, de Impuestos Especiales, un nuevo Capítulo IX, en su Título I, dedicado a este impuesto. El ámbito objetivo del Impuesto está constituido por la energía eléctrica.

Impuesto sobre Ventas Minoristas de Determinados Hidrocarburos (IVMH). Introducido por la Ley 24/2001, de 27 de diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y del Orden Social. Los hidrocarburos que se incluyen en el ámbito objetivo de este Impuesto son las gasolinas, el gasóleo, el fuelóleo y el queroseno, los demás hidrocarburos líquidos que se utilicen como

combustible de calefacción, y los demás productos que, con excepción del gas natural, el metano, el gas licuado del petróleo y demás productos gaseosos equivalentes, se destinan a ser utilizados como carburante, como aditivos para carburante o para aumentar el volumen final de un carburante. El ámbito territorial de aplicación está constituido por todo el territorio español con excepción de Canarias, Ceuta y Melilla.

Impuesto Especial sobre Determinados Medios de Transporte (IMT). Introducido por la Ley 38/1992, de 28 de diciembre, dentro del grupo de los impuestos especiales. El hecho imponible del impuesto lo constituye, básicamente, la primera matriculación en España de medios de transporte.

Impuesto sobre Vehículos de Tracción Mecánica (IVTM). El Real Decreto Legislativo 2/2004, de 5 de marzo, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley Reguladora de las Haciendas Locales, regula en sus artículos 92 y siguientes el Impuesto sobre Vehículos de Tracción Mecánica que grava la titularidad de los vehículos de esta naturaleza, aptos para circular por las vías públicas, cualesquiera que sean su clase y categoría.

Canon de control de vertidos

Contemplado en el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.

Los vertidos al dominio público hidráulico están gravados con una tasa destinada al estudio, control, protección y mejora del medio receptor de cada cuenca hidrográfica, que se denomina canon de control de vertidos. El importe del canon de control de vertidos será el producto del volumen de vertido autorizado por un precio unitario de control de vertido.

Otras Comunidades Autónomas van estableciendo paulatinamente diversos impuestos de carácter ambiental, como el canon de saneamiento.

De esta forma, en este apartado no se incluyen los impuestos cuya base imponible son los recursos, y la gestión de residuos.

Fuentes de información y métodos de estimación

La publicación de EUROSTAT “Environmental taxes - A statistical guide European Communities, 2001”, constituye una base metodológica de referencia.

La información básica para este trabajo procede de la Agencia Estatal de la Administración Tributaria, que proporciona la estimación de la cuota tributaria devengada, de los distintos impuestos, por tipo de producto.

Del Ministerio de Industria y Energía publica los Balances energéticos, así como la Estadística de la Energía eléctrica, información que comprende los distintos tipos de productos energéticos.

En cuanto a fuentes de información del INE, se deben mencionar

la Contabilidad Nacional de España, y las encuestas de consumo de energía de los distintos sectores económicos.

3.5.2 Tipos de nutrientes para la cerámica

Se pueden distinguir tres clases de nutrientes tecnológicos para conferir diferentes propiedades a la cerámica:

- Nutrientes que modifican, básicamente, las propiedades mecánicas de los cerámicos. Son aquéllos que se integran en la matriz cerámica, como algunos estériles de minería o escorias metalúrgicas. La finalidad es aumentar la resistencia a la abrasión y a la compresión.
- Nutrientes que alteran, esencialmente, las propiedades térmicas de los materiales cerámicos. Básicamente, al aumentar la densidad aparente, también lo hace la conductividad térmica y, por tanto, la acumulación de calor. En este caso se pueden citar los lodos galvánicos o las escorias metalúrgicas y algunos sedimentos (en puertos y ríos). Su aplicación más importante se halla en los materiales acumuladores de calor.
- Nutrientes que modifican las propiedades mecánicas, térmicas y los colores, como son los estériles de lavado del carbón, ya que contienen mucho mineral de arcilla (en rigor son meta-arcillas) y algo de carbón. Altera los colores en cocción.
- Nutrientes que alteran, básicamente, las propiedades térmicas y la densidad aparente de la masa cerámica. Se trata de subproductos de naturaleza básicamente orgánica. Su introducción en la matriz cerámica conduce a la aparición de una frondosa porosidad cerrada y con ello una drástica disminución de la conductividad térmica. La propia naturaleza del nutriente favorece la disminución de la huella de carbono. En este caso se trataría de subproductos agrícolas, fangos de EDAR y, en general, lodos industriales de matriz orgánica. La finalidad es la fabricación de ladrillos aislantes térmicos.
- Un punto a destacar sería los ladrillos fabricados con los elementos transformados: Combustibles Derivados del Residuo (CDR) de los RSU (Residuos Sólidos Urbanos).

En los apartados siguientes de esta Tesis se describen los nutrientes tecnológicos así como los sistemas de valorización [52].

3.5.3 Los nutrientes en función de la finalidad de la cerámica fabricada

El objetivo último del proceso cerámico es conseguir aumentar la densidad de la pasta y conferirle una resistencia mecánica elevada. Clasificando los fenómenos en físicos y químicos, los apartados posteriores los describe por separado.

Nutrientes que alteran los fenómenos físicos en la ceramización

Según la naturaleza del nutriente puede alterar:

- *La dilatación térmica:* o aumento de volumen por la acción del calor; transformación que generalmente es isotrópica. Este fenómeno se mantiene mientras la temperatura va en aumento. Lo que sucede es que cuando la fase vítrea es muy importante, la introducción de ésta en los intersticios reduce la porosidad y la suma algebraica dilatación/contracción es favorable a esta última y, matemáticamente, la dilatación es negativa.
- *Las transformaciones alotrópicas:* como la que acontece con el cuarzo, la cristobalita o la tridimita al pasar de la fase α (estable a baja temperatura) a la β (estable a mayor temperatura). Todas estas transformaciones son reversibles, de ahí el nombre de alotrópicas, y conllevan un aumento de volumen y una reducción cuando la reacción se invierte.
- *La producción de microgrietas:* a partir de un sinfín de mecanismos. Las microgrietas son más frecuentes cuando la cantidad de fase vítrea aumenta. Sobre todo en el enfriamiento cuando se produce la inversión alotrópica del cuarzo, un cambio brusco de volumen en el seno de una matriz bastante uniforme puede dar lugar a una discontinuidad, o grieta.
- *La densificación:* mediante el fenómeno físico de la difusión de los compuestos puros, sufren un crecimiento de la estructura cristalina y desaparición progresiva de los huecos. En la densificación también están presentes fenómenos químicos, como la formación de fases vítreas, sinterización, gresificación, etc.

Nutrientes que alteran los fenómenos químicos en la ceramización

Según la naturaleza del nutriente puede alterar:

- *La transformación de los silicatos:* descomposición de los silicatos debido a la eliminación de agua. En pura ortodoxia, la masa cerámica debería entrar seca en el horno, pero en realidad nunca es así. La eliminación del agua de humedad no altera el curso de la cocción pero sí puede afectar a la calidad de la pieza puesto que la salida de agua en el horno se realiza a cierta temperatura y es fácil que el agua hierva instantáneamente y ello provoque grietas o microgrietas. El agua de constitución es la propia de los silicatos. Al llegar a cierta temperatura, que varía en función del mineral de arcilla y de su grado de cristalinidad, se rompe el retículo cristalino y el agua se libera; normalmente ello tiene lugar a partir de 500°C. Este proceso, a medio camino entre un fenómeno físico y un proceso químico, suele incluirse en entre estos últimos debido a que se trata de una descomposición que da lugar a otros compuestos. El resultado de este proceso es la creación de una fase desordenada, más reactiva, con un gran aumento de la porosidad.

- *La transformación de las impurezas:* descomposición de carbonatos alcalinotérreos (entre 800 y 900°C) y carbonatos ferrosos; los hidróxidos aluminicos hidratados pasan a óxidos (alrededor de 300°C); la materia orgánica se descompone gradualmente en atmósfera oxidante (entre 300 y 900°C), sulfatos de cal y magnesio, etc. Casi todas las arcillas grasas contienen algo de materia orgánica en forma de pequeñas partículas de lignito.
- *La creación de porosidad:* por desintegración o transformación de algún mineral presente. Este es un aspecto fundamental por lo que atañe a la incorporación de nutrientes tecnológicos.

3.5.4 Nutriente y energía

Los costes de elaboración de un producto de cerámica estructural se pueden desglosar, a grandes cifras, en un 25% correspondiente a la materia prima, un 25% de costes energéticos y un 50% de amortización y costes laborales (producción y comercialización). En general, la introducción de ciertos nutrientes de naturaleza orgánica en matrices cerámicas tiene aspectos energéticamente positivos.

Desde la perspectiva energética se pueden aportar con carácter general las siguientes ventajas:

- Concentración puntual de calor en el interior de la pieza a cocer, que supone una mejora de la transferencia de calor.
- El poder calorífico inferior (PCI) de los nutrientes contribuye de forma importante a la reducción del consumo energético global.
- El ahorro energético durante la cocción cerámica puede ser muy importante si la materia combustible aportada en la matriz cerámica permita disminuir la temperatura de cocción.

3.6 CLASIFICACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES

Es preciso distinguir tres clases de nutrientes tecnológicos, de naturaleza bien diferente:

- Los residuos y/o subproductos de la agroindustria pueden dar lugar a cerámicas aligeradas y, por tanto, aptas para la producción de materiales de construcción para una edificación sostenible.
- Los residuos industriales. Son muy variados en su caracterización y ello da lugar a un sinfín de aplicaciones cuando se usan como nutrientes tecnológicos. Además, presentan la particularidad de que, muchos de ellos, contienen sustancias tóxicas. Desde la óptica económica suelen ser interesantes ya que las industrias pagan por su gestión.
- Los residuos mineros que, como se explica con más detalle, se dividen, a su vez, en tres categorías claramente diferenciadas. Su

cantidad es ingente, en cambio las grandes mineras no están dispuestas a pagar por una gestión más sostenible.

El término industrial es difícil de definir. Sin embargo, la literatura al uso suele distinguir las categorías citadas [53]. Así en el Capítulo 4 del libro “Reciclaje de Residuos Industriales” hay una relación entera de la tipología de residuos de acuerdo con el código LER (Listado Europeo de Residuos).

El 30 de diciembre de 2014 se publicó la Decisión (2014/955/UE) de la Comisión Europea que modifica la Decisión 2000/532/CE sobre la lista de residuos. Esta decisión establece las normas para clasificar los residuos y complementa al reciente Reglamento 1357/2014, que sustituye al anexo III de la Directiva 2008/98/CE por el cual se relacionan las características que permiten clasificar a los residuos como peligrosos. La decisión y el reglamento serán aplicables a partir del 1 de junio de 2015.

3.6.1 Subproductos de la agroindustria

En una vista panorámica los residuos agrícolas después de los mineros suelen ser los más importantes en cuanto a cantidad.

En el contexto de la producción vegetal el concepto estricto de residuo agrícola se aplica, bajo denominación de residuos de cosecha, a la fracción o fracciones de un cultivo que no constituyen la cosecha propiamente dicha y a aquella parte de la cosecha que no cumple con los requisitos de calidad mínima para ser comercializada como tal. De forma similar, los restos de poda de los cultivos leñosos deben ser considerados asimismo residuos agrícolas estrictos. Estos materiales presentan un contenido en agua importante, lo que para según qué aplicaciones puede ser un problema.

También debe señalarse que los residuos de cosecha pueden presentar contenidos variables de las materias activas utilizadas en los tratamientos fitosanitarios del cultivo. En este aspecto, su aplicación como nutriente tecnológico en el campo de la cerámica no suele revestir ningún problema. Además, aportan energía al sistema.

En un contexto más amplio pueden considerarse también como residuos agrícolas los subproductos de origen vegetal generados por las industrias de transformación agrícolas.

También cabe destacar que, desde el punto de vista cerámico, el subproducto derivado del cultivo del arroz (cascarilla de arroz) es particularmente interesante. Otros residuos de interés lo constituyen los sarmientos y la madera proveniente de la poda de la vid y de los árboles frutales que presentan un contenido medio-bajo de humedad y un alto contenido en celulosa y lignina.

Desde el punto de vista energético, los avances tecnológicos han permitido

el desarrollo de procesos más eficientes y limpios para la conversión de biomasa en energía, transformándola, por ejemplo, en combustibles líquidos o gaseosos, los cuales son más apropiados y eficientes. Así, aparte de la combustión directa, se pueden distinguir otros dos tipos de procesos: el termoquímico y el bioquímico.

Biomasa como fuente de energía

En esta Tesis se emplea una fibra lignocelulósica (biomasa) obtenida a partir de la prefermentación aerobia de los residuos sólidos urbanos.

La biomasa es un gran depósito de energía. Fue el primer combustible usado intensivamente hasta el inicio de la revolución industrial y continúa siendo además el principal recurso energético para millones de personas en el mundo. Surge así el concepto de biocombustibles, que se refiere a la fracción de biomasa susceptible de ser utilizada energéticamente, que pueden provenir tanto de residuos de procesos industriales, de la recogida selectiva de residuos municipales, de restos de actividades agrícolas, forestales o ganaderas como también de cultivos especialmente pensados con fines energéticos.

Desde el punto de vista energético, usualmente se utiliza la biomasa residual generada en la etapa de cultivo, o bien los residuos producidos después del aprovechamiento por parte de los consumidores, como por ejemplo la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos y en la etapa de transformación de la biomasa, especialmente dado por la fracción no utilizada comercialmente, como por ejemplo la corteza de los árboles. Lo anterior se complementa con la biomasa proveniente de cultivos energéticos que, por lo tanto, directamente pasan a contabilizarse dentro de la biomasa disponible para fines energéticos.

El desarrollo de otras aplicaciones energéticas de la biomasa, complementarias a la tradicional combustión directa utilizada desde tiempos remotos, ha permitido el surgimiento del concepto bioenergía, que se ha definido como la utilización intensiva, a través del desarrollo de procesos industriales, de biomasa para la generación de energía, considerando en ello su aprovechamiento directo o bien mediante la transformación y obtención de los denominados biocombustibles.

Esquemáticamente, las fuentes de biomasa y los procesos generales que la generan, enfocados a un aprovechamiento como fuente de energía, pueden ser observados en el diagrama de la Figura 35.

Cada una de las fuentes genera diferentes tipos de biomasa que, de acuerdo a sus características, permiten su uso en diversas aplicaciones. Es posible clasificarla como sigue:

- **Biomasa de alto grado.** La biomasa de este tipo se caracteriza por su alta homogeneidad, lo que la hace especialmente adecuada para su uso energético. Proviene de cultivos energéticos, bosques y plantaciones.

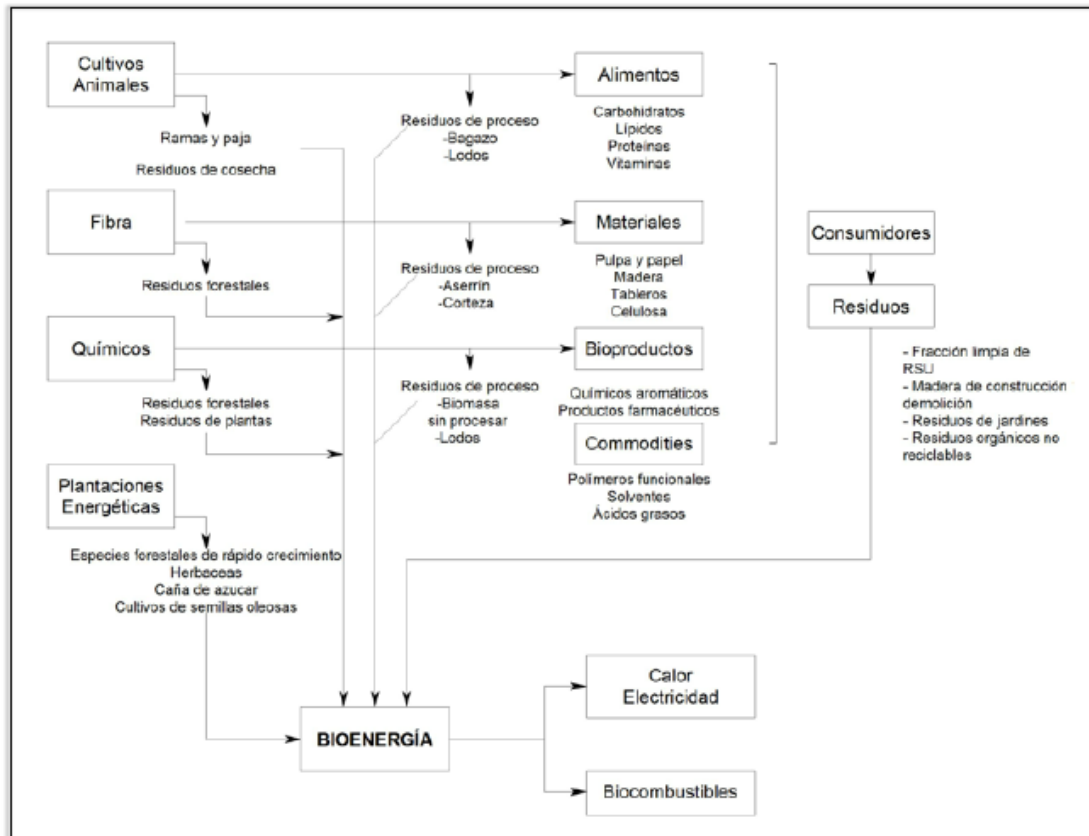


Figura 35. Procesos generales de generación y aprovechamiento de la biomasa [54].

- **Biomasa residual.** Puede ser químicamente homogénea y/o heterogénea, y proviene de residuos agrícolas, forestales y de procesos industriales, donde en cada caso puede estar compuesta por una o varias especies diferentes, lo que determina sus características químicas.
- **Biomasa de origen urbano.** Los residuos sólidos urbanos poseen aproximadamente un 50% de peso húmedo de biomasa, siendo esencialmente heterogénea, ya que proviene de diversas fuentes y han sido sometidas a diversos procesos. Además, existe un contenido de madera, que puede provenir de materiales de construcción y embalajes.
- **Fangos.** Es esencialmente de origen heterogéneo, ya que se obtiene principalmente de las plantas de tratamiento de aguas residuales, plantas industriales de procesamiento de ganado y agroindustrias.

Al considerar todas las posibilidades de aprovechamiento de los residuos agroalimentarios, biomasa en el sentido más extenso de la palabra, se debe pensar entre el valor conseguido por el producto o material recuperado y reciclado y el volumen de residuo que se ha conseguido reciclar. Desafortunadamente, la relación suele ser inversamente proporcional: a mayor valor del producto obtenido tras el reciclaje menor es

la masa de reciclado que representa. Un ejemplo claro de ello es la extracción de determinados productos de interés farmacológico de las hojas de algunos árboles para la obtención de un compuesto químico o bien la extracción de esencias a partir de rastrojos o semillas ya prensadas. En ambos casos el residuo secundario es del orden de miles de veces la masa del producto extractado, no obstante su valor es muy alto. En el caso de la biomasa, el residuo secundario siempre puede usarse como combustible para aportar el calor para la generación del vapor que se precisa en el proceso de síntesis.

Día a día crece el interés por rentabilizar la gestión de los residuos y explorar nuevas alternativas de valorización a través de la innovación. Por orden de valor económico, los residuos de la biomasa son:

- Farmacia y cosmética.
- Alimentación humana.
- Productos de uso industrial.
- Alimentación animal.
- Fertilizantes y abonos.
- Combustible para valorización energética.

La estrategia más adecuada ha de ser tal que propicie un aprovechamiento integral que destine cada fracción al proceso más eficiente.

Para dar una idea de la magnitud de las cifras, en España, la generación de residuos orgánicos considerados como biomasa, teóricamente valorizable, se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18. Generación de biomasa residual en España (en millones de toneladas/año) [1].

Origen de biomasa residual	Mt/año
Residuos sólidos urbanos	24,0
Fangos de EDAR	8,5
Residuos forestales	18,0
Residuos agrícolas	35,0
Residuos ganaderos (cría y matadero)	85,0
Total	170,5

Estas cifras son tan importantes que, si se valorizaran con la tecnología disponible en la actualidad (ciclo de Rankine), se dispondría de una potencia eléctrica de 6 GW (es decir el equivalente a 6 centrales nucleares convencionales).

En la actualidad, varios países del mundo llevan a cabo extensos programas para el desarrollo de biocombustibles a partir de cultivos energéticos, con excelentes resultados en su aplicación, llegando a sustituir una parte importante del consumo de hidrocarburos para la

locomoción. Un ejemplo importante de ello es Brasil, donde en la década de los años 70, debido principalmente a la crisis del petróleo del año 1974, se estableció el mayor programa de utilización de biomasa, en forma de caña de azúcar, para la producción de alcohol utilizado como combustible en motores de combustión. Este programa ha tenido mucho éxito, ya que por un lado disminuye la importación de petróleo, y por lo tanto las emisiones a la atmósfera asociadas, y es una importante fuente de empleos en sectores más pobres de la sociedad, ya que en la actualidad cerca de 1 millón de puestos de trabajo se asocian directamente a este mercado. Según estimaciones efectuadas por el programa PRO-ALCOOL de Brasil, durante los primeros 25 años de funcionamiento del programa, se ha dejado de importar petróleo por un montante de 40.000 millones de dólares, alcanzando una producción anual de 15.000 millones de litros de etanol en 2004. La mayoría de los vehículos, hoy en día, funcionan con una mezcla donde se incorpora un 20% de etanol en la gasolina, pudiendo alcanzar proporciones del 26%.

Otro importante productor de etanol a nivel mundial es EE.UU. que, a partir principalmente del maíz, ha conseguido producir más de 13.000 millones de litros anuales (2004) de biocombustibles.

Los programas para el desarrollo de biocombustibles a partir de residuos alcanzan muy diversas facetas, como por ejemplo el proyecto de la limpieza de aguas residuales secundarias de EDAR mediante la microalga *Botryococcus braunii* llevado a cabo por las universidades de Jaén y Granada. En este proyecto, el agua residual secundaria constituye el medio de cultivo para la citada alga, ésta elimina nitratos, fosfatos, amonio y fenoles, que son los tóxicos más frecuentes en las aguas residuales urbanas. Constituye una verdadera etapa terciaria, habitualmente costosa, pues produce agua limpia o reutilizable, en la que sólo es necesario aplicar una desinfección para que pueda ser reutilizada en usos agrícolas o industriales. Además, el alga produce un elevado porcentaje de hidrocarburos que se acumulan en el interior del alga, y que pueden ser aprovechados. Hasta un 86% del peso seco de la *Botryococcus braunii* pueden ser hidrocarburos de cadena larga, la gran mayoría de estos aceites. Estos no son de origen vegetal, no son comestibles, y carecen del átomo de oxígeno libre necesario para una transesterificación, pero pueden utilizarse como materia prima para realizar un hidrocraqueo en una refinería de petróleo y con ello producir octano (gasolina), keroseno y diésel.

Un resumen de diferentes fuentes de biomasa, que pueden ser utilizadas con fines energéticos se presenta en la Tabla 19.

Las oportunidades de valorización de la biomasa residual y la proveniente de cultivos energéticos dependen principalmente de las características físicas y la composición química específica de cada tipo de biomasa. Si se efectúa una clasificación de la biomasa en términos de las posibilidades de valorización, es posible identificar tres grupos que agrupan la biomasa según características físicas en homogénea, no homogénea y heterogénea.

Tabla 19. Fuentes de producción de diferentes biocombustibles. (Adaptada de la propuesta por el Instituto de Diversificación y Ahorro Energético de España (IDAE))

Recurso	Residuos
Residuos forestales	Ramas, restos de podas y de cosechas, copas de árboles.
Residuos agrícolas	Restos de cultivos leñosos, ramas.
	Restos de cultivos herbáceos industriales, tallos y plantas verdes.
	Pastos y restos de cereales.
Residuos de la industria forestal	Aserrín, virutas, cortezas y restos de maderas.
	Residuos de la industria de la celulosa y papel, licor negro, fangos de depuradoras.
Residuos de industrias agrícolas y agroalimentarias	Cáscaras, cuescos, semillas, hollejos, fangos de plantas depuradoras.
Residuos biodegradables	Residuos de la industria ganadera, purines, estiércol.
	Residuos de animales muertos, sangre, pieles.
	Fangos de la depuración de aguas urbanas e industriales.
Cultivos energéticos	Cultivos energéticos y residuos de otros cultivos.

A partir de dicha clasificación es posible establecer y homologar alternativas de valorización energética de la biomasa residual. Las alternativas planteadas se presentan en la Figura 36.

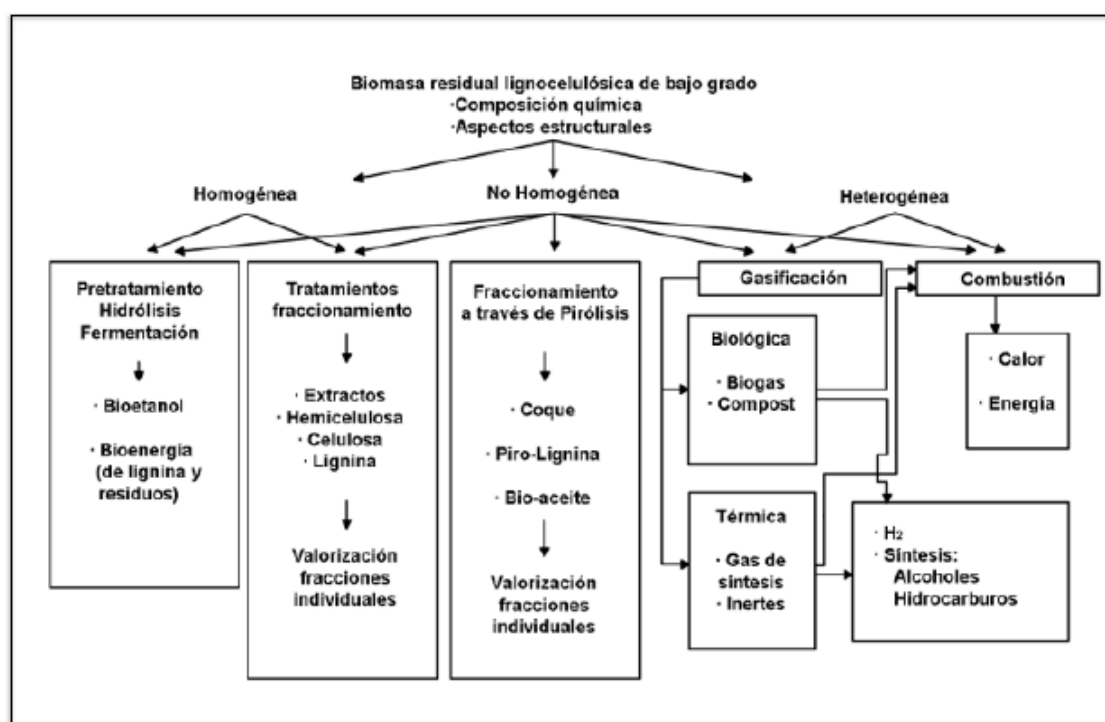


Figura 36. Estrategias para la valorización energética de la biomasa residual [53].

Si bien es posible establecer una clasificación como la planteada en la Figura 36, la elección de la alternativa que permita optimizar la transformación de los residuos de biomasa en una fuente de energía, bioenergía, requiere del análisis de parámetros específicos a cada situación. Para ello una caracterización detallada desde el punto de vista físico y químico es primordial a la hora de definir la estrategia a emplear [54].

Esta Tesis no solo se emplea una fibra lignocelulósica (biomasa) obtenida a partir de la prefermentación aerobia de los residuos sólidos urbanos, si no también otras biomásas (o mejor dicho: cenizas de la combustión de biomásas) que se definen más adelante.

3.6.2 Subproductos industriales

Son los que se generan en las actividades industriales. Pueden ser muy variados, en función del tipo de industria que los genere, aunque, una parte de ellos, poseen en común la característica de ser potencialmente peligrosos.

Desde el punto de vista de su empleo como nutriente tecnológico, el hecho de contener compuestos peligrosos no suele ser impedimento para su empleo en la industria cerámica, siempre y cuando se traten adecuadamente. Entre los más comunes se pueden destacar, por su potencial uso:

- Lodos de las EDAR.
- Cenizas volantes de las centrales termoeléctricas.
- Escorias metalúrgicas.
- Plásticos mezclados y sucios.
- Escombros de construcción.
- Lodos industriales.
- Residuos mineros.
- Neumáticos fuera de uso.
- Residuos de la industria química, papelera, cuero, cosmética, tratamiento de superficies, etc.

A la vista de la lista se entiende que sea casi imposible dar una caracterización, pero la mayoría de los residuos citados pueden ser valorizables cerámicamente.

Tradicionalmente, en las tentativas de clasificación de los residuos ha existido una separación entre los urbanos o municipales y los industriales. Dicha separación se basaba, fundamentalmente, en el origen de unos y otros y, secundariamente, en la dicotomía de la supuesta homogeneidad de los municipales versus heterogeneidad de los industriales. Otras veces las razones eran más bien de índole política o económica o, simplemente competencial. Sin embargo, ello conducía a absurdos tales como qué residuos de la misma naturaleza fisicoquímica y, por ende, que deben ser

sometidos a las mismas vías de gestión, se consideraran y gestionaran como municipales o industriales según quién los hubiera producido (por ejemplo, los residuos de embalajes de cartón serían residuo industrial o municipal según que su generador fuera un establecimiento industrial o un particular o comercio sujetos a recogida y gestión municipales).

El Catálogo Europeo de Residuos (CER), última de estas tentativas (y, según parece, perdurable en el tiempo, debido a su rango normativo) supera dicha separación, y clasifica y define los residuos en general en los 20 grupos que siguen, subdivididos a su vez en subgrupos y tipos. Dicha clasificación se ha basado, según los grupos, en analogías fisicoquímicas entre 40% o en analogía de proceso productivo de procedencia. La Tabla 20 muestra el resumen del Catálogo Europeo de Residuos (CER).

Los residuos están ordenados, dentro de lo posible, por grupos lógicos industriales, procurando que los pertenecientes a un mismo epígrafe tengan unas características semejantes. En los siguientes apartados se explican las posibilidades de valorización de residuos, de algunos grupos de gestión más general, de acuerdo con las directrices que emanan del mencionado catálogo [55].

Tabla 20. Índice del catálogo de residuos y ejemplos de cada grupo [1].

	Clasificación genérica	Ejemplos
01	Residuos de la prospección, extracción, preparación y otros tratamientos de minerales y canteras	- Movimientos de tierras - Acumulación de estériles - Minerales de baja ley abandonados
02	Residuos de la producción primaria agraria, hortícola, de la caza, de la pesca y de la acuicultura; residuos de la preparación y elaboración de alimentos	- Purines - Tejidos vegetales - Orujos - Lodos/Fangos de depuradoras (LD)
03	Residuos de la transformación de la madera y de la producción de papel, cartón, pasta de papel tableros y muebles	- Corteza, aserrín, corcho, etc. - LD
04	Residuos de las industrias textil, del cuero y de la piel	- Carnazas, grasas, etc. - Ceras, tintes, pigmentos, etc.
05	Residuos del refino de petróleo, purificación del gas natural y tratamiento pirolítico del carbón	- Lodos de operaciones de limpieza y mantenimiento - Tierras contaminadas de hidrocarburos - Soluciones acuosas aceitosas - LD
06	Residuos de procesos químicos inorgánicos	- Soluciones ácidas - Sales y soluciones alcalinas - Soluciones con y sin metales - Yesos - Residuos de procesos de filtración - Resinas

		- Soluciones de limpieza - LD
07	Residuos de procesos químicos orgánicos	- Aguas madres y soluciones líquidas - Lodos y residuos sólidos de procesos de filtración - Materiales absorbentes y filtrantes - LD
08	Residuos de la formulación, fabricación, distribución y utilización (FEDU) de revestimientos (pinturas, barnices y esmaltes vítreos), pegamentos, sellantes y tintas de impresión	- Residuos de la fabricación y uso de pinturas y barniz, tintas de impresión, colas, resinas y sellantes - LD
09	Residuos de la industria fotográfica	- Residuos que contienen plata procedente del tratamiento de productos fotográficos
10	Residuos inorgánicos de procesos térmicos	- Cenizas y escorias de hornos - Polvos y cenizas volantes - Polvo y lodos de fabricación de amianto y cemento - Arenas de fundición verdes sin ligantes químicos - LD
11	Residuos inorgánicos que contienen metales procedentes del tratamiento y revestimiento de metales y de la hidrometalurgia no férrea	- Líquidos y baños de tratamiento - Lodos y residuos sólidos de tratamiento y revestimiento de metales
12	Residuos del moldeo y tratamiento de superficie de metales y plásticos	- Partículas plásticas - Ceras, jabones y lubricantes residuales - Lodos de desengrase de piezas y superficie - LD
13	Residuos de aceite (excepto aceites comestibles y los apartados 05 y 12)	- Aceites hidráulicos y líquidos de frenos usados - Otros aceites hidráulicos clorados - Aceites de aislamiento y de transmisión de calor - Residuos aceitosos de navegación - LD
14	Residuos de sustancias orgánicas utilizadas como disolventes (excepto las apartados 07 y 08)	- Disolventes y refrigerantes recuperados - Residuos de limpieza y desengrasado de metales, textiles y productos naturales - LD
15	Residuos de envases; absorbentes, trapos de limpieza, materiales de filtración y ropas de protección no especificados en otra categoría	- Envases y embalajes sucios con residuos especiales - Materiales adsorbentes procedentes de filtración - Residuos de la limpieza de tanques y disolventes - LD

16	Residuos no especificados en otro capítulo de la lista	- Catalizadores retirados de vehículos - Neumáticos usados - Baterías - Vehículos fuera de uso (VFU) - Cables - Equipos electrónicos - LD
17	Residuos de la construcción y demolición (incluyendo la construcción de carreteras)	Demolición de edificios y carreteras
18	Residuos de servicios médicos o veterinarios y/o de investigación asociada (salvo los residuos de cocina y de restaurante no procedentes directamente de los servicios médicos)	- Objetos cortantes - Citostáticos - Radiografías
19	Residuos de las instalaciones para el tratamiento de residuos, de las plantas externas de tratamiento de aguas residuales y de la industria del agua	- Residuos de incineración - Residuos de lixiviados de vertederos - Lodos de tratamiento de aguas residuales industriales - LD
20	Residuos municipales y residuos asimilables procedentes de los comercios, industrias e instituciones, incluyendo las fracciones recogidas selectivamente	- Maderas - Residuos orgánicos - Aceites vegetales

Como indica la Tabla 21, esta Tesis usa en su parte experimental, al margen de la arcilla, una serie de residuos cuya codificación sería la mencionada en la tabla.

Tabla 21. Codificación de los nutrientes usados en esta Tesis.

Código CER	Clasificación	Nombre
10	Residuos inorgánicos de procesos térmicos	Cenizas volantes de centrales termoeléctricas
10	Residuos inorgánicos de procesos térmicos	Cenizas de fondo de la quema de poda de olivo
10	Residuos inorgánicos de procesos térmicos	Cenizas de fondo de la quema de la cascarilla de arroz
19	Residuos de planta de tratamiento de RSU	Residuo lignocelulósico (fibra) procedente de la fracción fermentable (CSR)

La tabla sólo menciona el apartado principal, sin embargo es preciso hacer unas anotaciones en lo referente a los nutrientes mencionados:

- Tanto las cenizas de fondo (de parrilla) de la quema de la poda de olivo como de la cascarilla de arroz, contienen una fracción importante de materia orgánica. Si bien ello denota una mala combustión, es ideal por lo que hace referencia a los objetivos de esta Tesis, puesto que se trata de una materia orgánica desprovista de volátiles y, por tanto, muy útil a los objetivos de esta Tesis para su inserción en una matriz cerámica.
- Las cenizas volantes de centrales termoeléctricas que queman carbón se pueden considerar de naturaleza inorgánica (si bien alguna de ellas presenta una débil pérdida por calcinación).
- Los residuos lignocelulósicos (fibra) procedentes de la fracción fermentable (CSR) son de naturaleza orgánica, si bien contienen algo de impuros (vidrio micronizado, polvo, etc.).

3.6.3 Subproductos mineros

Los residuos mineros, incluso en un país de baja actividad minera como es el caso de España, son, con diferencia, los más abundantes de todos los tipos de residuos.

Debido a la toxicidad habitual del residuo minero es preciso diferenciar tres tipos de residuos mineros:

- Residuos mineros derivados de la extracción de materiales para la construcción. En general no son tóxicos. Entre ellos, gracias a su gran potencial de ser usados como nutrientes tecnológicos para la industria cerámica, hay que citar los lodos del lavado de áridos.
- Residuos mineros procedentes de la extracción de productos energéticos. En el caso de España es preciso señalar la extracción de carbón. Desde el punto de vista de la adición como nutriente tecnológico es preciso destacar los residuos, o estériles, del lavado del carbón (además también aportan energía). Son especialmente interesantes ya que contienen gran cantidad de “meta-arcillas” que si bien carecen de plasticidad son particularmente apetecibles dada su mineralogía.
- Residuos mineros procedentes de la llamada minería metálica. Desde el punto de vista de la toxicidad son, con diferencia, los peores [56]. No obstante, las inmensas cantidades de minerales que contienen las escombreras hacen de ello un campo de investigación muy interesante. En este caso no es factible identificar una caracterización específica ya que depende de cada mineral que contiene el metal.

3.6.3.1 Tipos de carbón

En este apartado se hará mención a la problemática del carbón, puesto que uno de los residuos de su combustión, las cenizas volantes, juegan un papel destacado en esta Tesis.

El término carbón se aplica para definir a las rocas sedimentarias que

contienen más de un 50% en peso y más de un 70% en volumen de materia orgánica, constituida, principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y un cierto grado de humedad.

El carbón es un combustible sólido de origen vegetal. Además de carbono, el carbón contiene hidrocarburos volátiles, azufre y nitrógeno, así como cenizas (inertes procedentes de la roca madre sobre la que se formó) y otros elementos en menor cantidad (potasio, calcio, sodio, magnesio, etcétera).

Los diferentes tipos de carbón se clasifican según su contenido de carbono fijo.

- La turba, la primera etapa en la formación de carbón, tiene un bajo contenido de carbono fijo y un alto índice de humedad.
- El lignito, el carbón de peor calidad, tiene un contenido de carbono mayor. Tiene una capacidad calorífica inferior a la del carbón común debido al gran contenido de agua (43,4%) y bajo contenido de carbono (37,8%); el alto contenido de materia volátil (18,8%) provoca la desintegración rápida del lignito expuesto al aire. El poder calorífico del lignito es de 17.200 kJ/kg.
- El carbón bituminoso tiene un contenido aún mayor, por lo que su poder calorífico también es superior. La destilación de la hulla da lugar al coque. Sólo son aptos para la coquización aquellos carbones con un alto poder aglutinante y un contenido en materia volátil del 18% al 35 %, que le confieren al cok el poder calorífico necesario para fundir mineral de hierro.
- La antracita (llamada hulla seca) es el carbón con el mayor contenido en carbono y el máximo poder calorífico.
- Grafito. La presión y el calor adicionales pueden transformar el carbón en grafito, que es prácticamente carbono puro.

La Tabla 22 muestra las principales características de estos tipos de carbón.

Tabla 22. Composición general de los tipos de carbones naturales.

	% Humedad	% C	% H	% O	% N	% volátiles	kcal/kg
Turba	70-90	45-60	4-7	20-45	1-3	45-75	4.500-6.000
Lignito	30-50	60-75	4-7	17-35	1-2	45-60	6.000-7.000
Hulla	1-20	75-92	4-6	3-20	1-2	11-50	7.000-8.000
Antracita	1-4	92-95	2-3	2-3	1-2	3-10	8.000-9.000

Las tecnologías limpias de carbón son una nueva generación de procesos avanzados para su utilización; algunas pueden ser, desde un punto de vista comercial, viables en los próximos años. En general, estas tecnologías son más limpias y eficientes y menos costosas que los procesos convencionales. La mayoría de los procesos limpios altera la estructura básica del carbón antes de la combustión, durante la misma o después de ella. Con ello reducen las emisiones de impurezas como azufre y óxido de

nitrógeno, y aumentan la eficiencia de la producción energética.

Las tecnologías limpias para la minería del carbón son de fácil disponibilidad. Los métodos modernos de exploración, tales como las técnicas de geofísica y sísmica, minimizan cualquier impacto ambiental y mejoran la planeación de la mina, al reducir la incertidumbre geológica. Las tecnologías de extracción mejoradas ayudan a maximizar las eficiencias de extracción y minimizan el uso de energía.



Figura 37. Trabajos de extracción de carbón a cielo abierto.

Ya son práctica normal las medidas para minimizar los niveles de ruido y polvo, con lo cual se reducen al mínimo los riesgos a los operadores. La minería del carbón puede producir emisiones de gas metano, lo cual puede ser un riesgo potencial. Se utilizan diversos métodos para desalojar el gas (grisú) y en algunos casos el mismo gas es utilizado como fuente energética. Los planes mineros incluyen las previsiones para evitar los riesgos de la contaminación de las aguas subterráneas.

El uso de las tecnologías limpias para la preparación de carbón puede lograr reducir los contenidos de ceniza y limpiar las impurezas tales como el lodo y el azufre. Se desarrollan también nuevas tecnologías para incrementar la eficiencia y el costo de estas operaciones de limpieza, al mismo tiempo que se mejora la calidad del agua residual.

Las tecnologías limpias de carbón se definen como "las tecnologías diseñadas para mejorar tanto la eficiencia como la tolerancia ambiental en la extracción, preparación y uso de carbón". Estas tecnologías reducen las emisiones, disminuyen pérdidas y aumentan la cantidad de energía aprovechada de cada tonelada de carbón. Las tecnologías permitirán que el uso del carbón se haga cada vez más eficientemente, al mismo tiempo que ambientalmente aceptable, puesto que éste será una fuente vital de energía en el mundo entero durante este siglo.

La mayoría de las tecnologías limpias de carbón se concentran en la producción de electricidad, puesto que más del 50% del carbón que se produce se utiliza para este propósito. De ahí la generación de cenizas

volantes.

3.6.3.2 Impacto ambiental del carbón

En líneas generales los impactos se generan a tres niveles:

- Extracción: el carbón es un mineral bastante quebradizo que se extrae mediante el esfuerzo directo del ser humano y, por lo mismo, los mineros están expuestos al polvo residual de las faenas, produciendo daños en su salud.
- Transporte: el almacenamiento y distribución del carbón no presenta riesgos de impacto ambiental, sin embargo su almacenamiento al aire libre sin protección produce la oxidación de ciertos compuestos, como el azufre, que al entrar en contacto con lluvias generan compuestos ácidos y corrosivos que escurren y queman el suelo en que se encuentran, donde pueden filtrarse hacia las capas subterráneas.
- Consumo: la combustión del carbón genera hollín, monóxido y dióxido de carbono, además de otros contaminantes derivados del azufre y del nitrógeno. Cenizas de fondo, también denominadas escorias y cenizas volantes.

3.6.3.3 Extracción de carbón y medio ambiente

La extracción de carbón, especialmente la extracción en superficie, requiere la conversión provisional de grandes zonas de suelo. Esto crea diferentes desafíos medioambientales, incluyendo la erosión del suelo, ruido y polución del agua, así como impactos en la biodiversidad. Se han tomado medidas en las explotaciones modernas para minimizar estos impactos. Una buena planificación y gestión medioambiental minimiza el impacto de la minería en el entorno y ayuda a conservar la biodiversidad.

La minería subterránea produce efectos ambientales en tres ámbitos distintos: en el depósito y las rocas adyacentes, en los espacios abiertos bajo tierra y en la superficie del terreno. La planificación detallada de las operaciones y la selección acertada de los métodos y técnicas de extracción son un requisito indispensable para el aprovechamiento óptimo de los recursos y contribuyen a limitar los efectos ambientales.

Los impactos más importantes son:

- Alteraciones terrestres
- Hundimiento de explotaciones
- Contaminación del agua
- Polvo y contaminación acústica
- Emisiones a la atmósfera

3.6.3.4 Uso del carbón y medio ambiente

El consumo global de energía provoca diferentes problemas medioambientales. En el caso del carbón, la liberación de contaminantes, como óxidos de azufre y nitrógeno (SOx y NOx), y diferentes partículas de elementos pesados, como el mercurio, suponen un desafío. Se han desarrollado e incorporado tecnologías para minimizar estas emisiones.

La combustión de combustibles fósiles es la fuente principal de emisiones antropogénicas en todo el mundo. Aunque el uso del petróleo en el sector del transporte es la mayor fuente de emisiones de CO₂ relacionadas con la energía, el carbón también es una fuente significativa. Como resultado, la industria ha estado investigando y desarrollando diferentes opciones tecnológicas para dar respuesta a este nuevo desafío medioambiental.

Las emisiones de partículas, como la ceniza volante, ha sido uno de los efectos colaterales más visibles de la combustión de carbón en el pasado. Pueden afectar a la visibilidad en la zona, provocar problemas de polvo y afectar a los sistemas respiratorios de la gente. Existen tecnologías para reducir y, en algunos casos, casi eliminar las emisiones de partículas.

La limpieza del carbón, también denominada preparación del carbón, aumenta el valor térmico y la calidad del carbón reduciendo los niveles de azufre y de materias minerales. El contenido de cenizas del carbón puede reducirse en más de un 50%, ayudando a reducir los residuos de la combustión del carbón (las cenizas volantes y las de fondo). Esto resulta especialmente importante en aquellos países en los que el carbón se transporta a lo largo de grandes distancias antes de su uso, ya que mejora el rendimiento del transporte al eliminar la mayoría del material no combustible.

La limpieza del carbón también ayuda a mejorar la eficacia de las centrales eléctricas de combustión de carbón, lo que lleva a una reducción en las emisiones de dióxido de carbono.

El azufre está presente en el carbón en forma de impureza, y reacciona con el aire cuando el carbón se quema hasta formar SOx. Por el contrario, el NOx se forma cuando se quema cualquier combustible fósil.

En muchas circunstancias, el uso de carbón con bajo contenido en azufre es la forma más económica de controlar las emisiones de SOx. Un enfoque alternativo es el desarrollo de sistemas desulfurización de gases (FGD) para su uso en centrales eléctricas de combustión de carbón. Los sistemas FGD también reciben el nombre de “depuradoras” y pueden eliminar hasta el 99% de las emisiones de SOx. El producto final del proceso es un yeso.

Los óxidos de nitrógeno pueden contribuir al desarrollo de nieblas de humo y de lluvia ácida. Las emisiones de NOx derivadas de la combustión de carbón pueden reducirse mediante el uso de quemadores de bajo NOx, mejorando el diseño de los quemadores y aplicando tecnologías de

tratamiento de NOx en el conducto de gases de escape. Las tecnologías de reducción catalítica selectiva (SCR) y de reducción no catalítica selectiva (SNCR) pueden reducir las emisiones de NOx sobre un 80-90% mediante el tratamiento de la post- combustión del NOx.

3.6.3.5 Nuevas tecnologías de uso del carbón

La combustión de carbón en lecho fluidizado (FBC) es un enfoque tecnológico avanzado de alta eficacia para la reducción de las emisiones de NOx y SOx. El sistema FBC es capaz de lograr reducciones del 90% o superiores de contaminantes. En los sistemas FBC, el carbón se quema sobre una base de partículas calentadas suspendidas en el aire. Con altas velocidades del aire, la base actúa como un líquido, dando como resultado la mezcla rápida de las partículas. La acción del lecho fluidizado permite una combustión completa del carbón a unas temperaturas relativamente bajas, lo que evita la formación de NOx.

La eficacia térmica global media de las centrales eléctricas de combustión de carbón se sitúa alrededor del 30%, mientras que la media de la OCDE se encuentra sobre el 38%.

Las nuevas tecnologías “supercríticas” permiten que las centrales eléctricas de combustión de carbón alcancen rendimientos térmicos totales del 43-45%. Estos niveles superiores son posibles gracias a que la planta supercrítica trabaja con temperaturas y presiones de vapor superiores a los de una planta convencional. Las plantas ultrasupercríticas pueden lograr niveles de rendimiento superiores al 50% trabajando con temperaturas y presiones aún más altas. Existen más de 400 plantas supercríticas en todo el mundo, incluyendo algunas en construcción en diversos países.

Todo sistema de combustión, con independencia del combustible usado, se rige por el ciclo de Carnot, que determina el rendimiento del proceso en función de las temperaturas de entrada y salida. La temperatura de entrada es la de los gases de combustión y el límite lo marca, precisamente, el nivel de contaminantes ya que corroen los materiales que componen la caldera. En teoría, un carbón limpio (exento de contaminantes) y micronizado permite un exceso de aire muy reducido y, por tanto, una temperatura de combustión muy elevada o, lo que es lo mismo, una rendimiento más elevado.

Otra alternativa consiste en producir gas a partir del carbón. Esto se consigue mediante sistemas de ciclo combinado integrado de gasificación (IGCC). En el IGCC, el carbón se oxida parcialmente, con defecto de oxígeno y vapor para producir un gas de síntesis (“syngas”) compuesto principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Este syngas se limpia de impurezas y se quema en una turbina de gas para generar electricidad y producir vapor para un sistema de ciclo de alimentación mediante vapor.

Los sistemas IGCC tienen altos rendimientos, cercanos al 45%, aunque en

algunas plantas pueden alcanzar hasta un 50% de eficacia. También eliminan el 95-99% de las emisiones de NOx y SOx. Se están llevando a cabo trabajos para obtener mayores niveles de rendimiento, con el objetivo de lograr rendimientos netos del 56% en el futuro. En el 2010 existían cerca de 160 plantas de IGCC en todo el mundo. Los sistemas IGCC también ofrecen un potencial futuro para la producción de hidrógeno relacionada con las tecnologías de captura y almacenamiento del carbono.

3.6.3.6 Valorización de residuos de minas de carbón

España es un país que no dispone de carbón (se entiende carbón de buena calidad y fácil de extraer) y la mayoría del que se emplea es de importación. El poco que existe (básicamente hullas) se halla en la parte norte occidental de la península. Sin embargo, a pesar de la poca incidencia del carbón energético nacional, las cifras de producción de residuos son muy importantes. En Francia, en algunas explotaciones, por cada tonelada de carbón extraído se producen

470 kg de estériles. En España, de promedio, los estériles constituyen el 39%.

A finales de la década de 1970, la empresa HUNOSA (extractora del carbón), en sus explotaciones hulleras producía 2,5 millones de toneladas al año de estériles de lavadero (en la misma época Alemania generaba 70 millones de toneladas). En aquel tiempo se iniciaron ensayos para valorizar estos residuos en la fabricación de árido expandido y como materia prima secundaria para la fabricación de clínker. Dentro de la denominación de estériles hay que distinguir entre:

- Estériles de mina: proceden, generalmente, de la explotación de las galerías. Son utilizados, en su mayor parte, para el relleno de los talleres de explotación y una pequeña parte se envía a la escombrera.
- Estériles de lavadero: provienen de la explotación de las capas de carbón mediante el proceso de lavado. Están constituidos, principalmente, por hastiales (los más frecuentes son pizarras o esquistos) y el material interestratificado que se halla entre las capas de carbón en explotación. En algunas ocasiones se presentan areniscas.
- Estériles de escombrera: se originan como consecuencia del almacenamiento de los anteriores tipos descritos en la escombrera.

Los estériles están presentes en el carbón de dos maneras distintas. En un caso proceden de los elementos inorgánicos que formaban parte de la estructura íntima de los vegetales superiores que dieron origen al carbón. En un segundo caso los estériles proceden de los aportes de sedimentos inorgánicos, arcillosos y arenosos, que se produjeron simultáneamente durante la formación del carbón. Es la parte más importante y que suele denominarse “roca madre”. Desde el punto de vista mineralógico, la Tabla 23 muestra el análisis racional de diversos estériles de carbón.

Tabla 23. Análisis mineralógico, en % de peso, de diversos estériles de carbón [56, 57].

Mineral	España	Bélgica	Alemania
Illita	45%	70%	50%
Caolinita	13%	12%	10%
Clorita	8%	5%	1%
Interestratificados	8%		
Cuarzo	12%	8%	> 15%
Pirita	2%	0,5%	5%
C (Orgánico)	7%	2%	< 10%
Feldespatos			3%
Siderita			5%
Dolomita/Caliza			2%

Los estériles del primer tipo, no pueden ser eliminados mediante procesos de lavado pero, afortunadamente, tienen muy poca importancia frente a los de origen sedimentario. La eliminación o separación de estos últimos es el objetivo de los procesos de lavado.

Además de estos estériles de origen natural, existen otros estériles de origen antrópico que acompañan al carbón y que también pueden ser eliminados. Proceden de la imperfección de los procesos de extracción minera que siempre implican una cierta mezcla de mineral con estéril o, como es cada vez más frecuente, de la necesidad de recuperar a cielo abierto el carbón remanente de antiguas explotaciones subterráneas.

Tabla 24. Caracterización mineralógica de los estériles de dos lavaderos de carbón [56, 57].

Componente	Caracterización mineralógica (%)		
	Gruesos (80 a 12 mm)	Medios (12 a 0,5 mm)	Finos (0,5 a 0,0 mm)
Caolinita	9,8	14,4	15,6
Clorita	8,4	8,0	9,4
Illita	46,0	49,6	41,0
Interestratificados	5,6	8,0	12,0
Cuarzo	20,0	10,0	5,0
Otros	10,0	10,0	15,0

De la Tabla 24 se pueden extraer unas conclusiones preliminares:

- Dentro de una misma cuenca minera, no existen grandes diferencias de análisis mineralógico de los estériles de un lavadero a otro.
- La mayoría del mineral identificado corresponde a especies de arcilla, a excepción del cuarzo y “otros minerales”.
- La materia orgánica es muy abundante en la fracción de finos.

De la composición mineralógica se concluye que se trata de una excelente materia prima para ser usada en la fabricación de cerámica y de clínker. No

obstante, para constatar estos extremos es preciso conocer la composición química, como expone la Tabla 25.

En la Tabla 25, los valores indicados entre paréntesis se refieren a las muestras calcinadas. Es decir, el análisis químico de la muestra una vez extraída la materia orgánica que contiene, mientras que la otra cifra hace referencia al análisis de la muestra seca. De la misma cabe destacar que el contenido de potasio es notable, tal y como cabía esperar de muestras con gran contenido en arcilla, lo mismo se puede decir del contenido en hierro. Es interesante constatar que se trata de muestras casi exentas de carbonatos. La Tabla 25 pone de manifiesto la gran cantidad de materia orgánica y contaminantes presentes en las muestras (diferencias entre las cifras con y sin paréntesis). Por ello la Tabla 26 especifica, para cada una de las fracciones, el análisis químico de las fracciones orgánicas.

El análisis que refleja la Tabla 26 pone de manifiesto la presencia de una serie de elementos que suelen ser más perjudiciales que beneficiosos en la mayoría de los procesos de valorización, en particular si son térmicos. Las características más destacadas son:

- El contenido de carbono va aumentando en la medida que el grano es más fino. Ello supone que el PCI, de la fracción fina, sea del orden de 1.200 kcal/kg. En general este poder calorífico es suficiente para la autocalcinación y, hablando en términos de valorización, que aporta un calor muy importante para llevar a cabo algún proceso de tratamiento, ya que será autotérmico.
- Las cantidades de contaminantes típicos: F, S (de origen no pirítico) y Cl, suelen proceder de las arcillas.

Tabla 25. Composición química total de los estériles de dos lavaderos de carbón [56, 57].

Componente	Estéril de lavadero (%)		
	Gruesos	Medios	Finos
SiO ₂	48,8 (55,5)	46,1 (54,8)	42,2 (54,7)
Al ₂ O ₃	22,5 (25,5)	23,8 (28,4)	23,5 (30,5)
Fe ₂ O ₃	6,6 (7,5)	4,9 (5,8)	4,0 (5,2)
K ₂ O	2,9 (3,4)	3,1 (3,7)	2,8 (3,6)
Na ₂ O	0,45 (0,5)	0,34 (0,5)	0,34 (0,44)
CaO	1,2 (1,4)	1,16 (1,4)	2,1 (2,7)
MgO	1,5 (1,7)	1,4 (1,6)	1,2 (1,5)
Cr ₂ O ₃	0,03 (0,03)	0,03 (0,033)	0,02 (0,03)
MnO	0,07 (0,08)	0,05 (0,06)	0,05 (0,08)
V ₂ O ₅	0,27 (0,3)	0,2 (0,3)	0,2 (0,3)
TiO ₂	1,2 (1,3)	1,25 (1,5)	1,1 (1,5)

Tabla 26. Composición química de la fracción orgánica de los estériles de dos lavaderos de carbón [56, 57].

Componente	Estéril de lavadero (%)		
	Gruesos	Medios	Finos
F	0,014	0,016	0,014
S total (como SO ₃)	0,65	1,53	0,96
S pirítico (como	0,57	1,45	0,92
P ₂ O ₅	0,13	0,12	0,07
Cl	0,11	0,011	0,024
C	4,3	5,9	13,5
Mn ₂ O ₃	0,06	0,06	0,01
CaCO ₃	0,83	0,74	0
MgCO ₃	2,18	1,9	0

De todo ello se desprende que, teniendo en cuenta la presencia de contaminantes, básicamente F, S y Cl, las aplicaciones de estos estériles pueden ser [58]:

- Fabricación de ladrillos comunes. En este proceso se emitirán los contaminantes señalados, por lo que deberán arbitrarse medidas correctoras.
- Fabricación de árido ligero. Las emisiones serán menores que en el caso anterior.
- Fabricación de semirefractarios, en particular aquellas muestras que contengan elevado contenido de Al₂O₃.
- Fabricación de clínker.
- Fabricación de aglomerantes hidráulicos.
- Material para bases y subbases. Material para relleno de terraplenes.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para demostrar los postulados de esta Tesis se han tenido que fabricar una serie de probetas a partir de una arcilla base y diferentes nutrientes tecnológicos y comprobar las propiedades del material cocido.

En la primera parte del procedimiento experimental se describen las materias primas empleadas y su caracterización. En la segunda parte se exponen los resultados obtenidos.

Durante la fase experimental de esta Tesis se han usado:

- Materias primas: arcilla y diferentes nutrientes tecnológicos.
- Laboratorio de ensayos cerámico.
- Parte instrumental para determinación de los análisis.

4.1 ARCILLAS Y NUTRIENTES TECNOLÓGICOS EMPLEADOS

En los párrafos siguientes se describen las materias primas y nutrientes tecnológicos usados en esta Tesis. (ver Tabla 27).

Tabla 27. Resumen de las materias primas utilizadas

Materia prima	Naturaleza	Especificación
Arcilla	Materia prima	Mezcla minerales de arcilla
Nutriente tecnológico inorgánico	Escoria quema poda de olivar	Materia rica en K_2O
Nutriente tecnológico inorgánico	Escoria quema cascarilla de arroz	Materia rica en SiO_2 amorfo
Nutriente tecnológico inorgánico	Ceniza volante de central termoeléctrica	Materia amorfa
Nutriente tecnológico inorgánico	Tratamiento del RSU	Materia orgánica con algo de impropios

Cada uno de estos componentes tiene diversos motivos para ser incluido en la formulación de la pasta cerámica. Estas razones obedecen a criterios:

- De sostenibilidad: para lograr un ladrillo cerámico con unas propiedades térmicas superiores a los convencionales (coeficiente de conductividad térmica reducido).
- De ecología. Se ha procurado usar, en la medida que ha sido posible, la máxima cantidad posible de residuos industriales (la ceniza de fondo procedente de la quema de la poda del olivo, la ceniza de fondo procedente de la quema de la cascarilla de arroz, la ceniza volante de una central termoeléctrica que consume carbón y RSU, previamente tratados).
- Cerámicos. Que, en definitiva, limitan el uso de las materias primas empleadas.

4.1.1 La arcilla usada

Se trata de una mezcla de arcillas que se usa industrialmente para la fabricación de ladrillo cerámico, hueco, industrial.

La industria, Terreal, se halla ubicada en La Pera (Girona) y produce del orden de 450 t/día de ladrillo hueco.

En el proceso industrial la arcilla se procesa por extrusión, se seca en un secador de ciclo rápido (unas 2 horas), y luego se cuece en un horno túnel a

1.000°C en un ciclo próximo a las 15 horas. La mayor parte del ladrillo obtenido se exporta a Francia.

4.1.2 Las cenizas de fondo de la quema de la poda del olivo

Las escorias (cenizas de fondo) de biomasa son el subproducto obtenido del proceso de combustión en caldera de vapor de parrilla vibrante de la planta de generación eléctrica por biomasa de Bioeléctrica de Linares del grupo Sacyr Vallehermoso, ubicada en la Estación de Linares-Baeza (provincia de Jaén) y que utiliza como combustible un mix de biomasa formado por orujillo (50%) y restos de limpieza de montes, podas del olivar y de árboles frutales y cultivo energético (50%).

La extracción de escorias se realiza de forma automática por la parte inferior de parrilla de la caldera. La Figura 38 muestra un aspecto de la citada ceniza de fondo.



Figura 38. Aspecto de la ceniza de fondo de quema de la biomasa.

Se han buscado diferentes alternativas de uso de estas escorias, pero la producción es tan elevada que hay cantidad para un sin fin de aplicaciones.

4.1.3 La ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz es uno de los residuos agrícolas más abundantes. Las

cortezas de la mayoría de los cereales y del arroz en particular (por término medio, por cada tonelada de arroz se generan 200 kg de corteza, normalmente denominada cascarilla) son un residuo muy abundante en los molinos de arroz en numerosas partes del planeta. En concreto, la usada en esta Tesis proviene de Sevilla. En algunas zonas se utiliza como combustible, ya que tiene un poder calorífico nada despreciable (del orden de 3.500 kcal/kg). La Figura 39 reproduce el aspecto de la cascarilla.



Figura 39. Cascarilla de arroz (previa a la quema)

La muestra usada en esta Tesis es idéntica (en su forma) a la que aparece en la foto de la Figura 39 pero de color negro. Ello denota:

- Que la combustión no ha sido buena (de hecho contiene mucho hollín).
- Que parte de la sílice amorfa puede haber recristalizado.

La ceniza de fondo obtenida de la combustión controlada de la cascarilla es, básicamente, sílice amorfa (SiO_2) de alto poder puzolánico y es de color negro. La Tabla 28 expone la riqueza en sílice de las cenizas de otras plantas.

Tabla 28. Cantidades de sílice en los cereales [53].

Planta	Parte de la planta	%Ceniza	% SiO_2
Sorgo	Cubierta de la hoja	12,5	88,7
Trigo	id	10,5	90,5
Maíz	id	12,0	64,3
Bagazo	-	14,7	73,0
Arroz	Corteza	22,0	93,0
Arroz	Paja	14,6	82,0

La corteza de la cascarilla está compuesta por celulosa (26-36%),

hemicelulosa (18-22%), lignina (18-25%) y otros compuestos orgánicos. Se ha empleado directamente para la fabricación de hormigones ligeros.

La combustión de la corteza produce una media del 20% de cenizas con un gran porvenir ya que es un claro sustituto, o aditivo, del cemento en la formulación de hormigones. Debido a la propiedad puzolánica de estas cenizas la totalidad de la cal remanente en el hormigón reacciona y aumenta de manera notable la resistencia mecánica y la impermeabilización del hormigón.

Para esta aplicación, y para las finalidades de esta Tesis, es fundamental llevar a cabo la combustión de manera que el SiO_2 amorfo no recristalice a SiO_2 (cristobalita y algo de cuarzo y tridimita), que no tiene ninguna propiedad puzolánica ni reactividad.

En muchos países productores de arroz, la cascarilla es muy empleada como combustible, como acontece en el caso de España. En términos generales contiene un 65% de volátiles, lo que la convierte en un combustible muy atractivo. Sin embargo, no se trata de un combustible de fácil manejo. En primer lugar debido a su bajísima densidad aparente y, en segundo lugar, por el relativo bajo punto de fusión de las cenizas. Estas contienen óxidos alcalinos (en particular K_2O , que va en aumento debido al incremento en el uso de fertilizantes) que pueden hacer fundir las cenizas en la cámara de combustión.

Por otra parte, la presencia de álcalis se puede tornar en ventaja cuando lo que se pretende es usar la ceniza como materia prima para la fabricación de vidrio. Esta opción, poco explorada, constituye un magnífico ejemplo de valorización: la fracción orgánica de la cascarilla se valoriza energéticamente para generar energía que puede emplearse para la fusión final de las cenizas y obtener vidrio. Es decir, un ejemplo de valorización con residuo cero.

Algunos investigadores han trabajado, con éxito, en el uso de cascarilla de arroz como materia prima para la síntesis del nitruro de silicio. Desde el punto de vista de la refractariedad de los nitruros, todos los esfuerzos se han encaminado hacia el Si_3N_4 y el BN. Ambos son estables en el aire. El nitruro de silicio (Si_3N_4) presenta una excepcional resistencia al choque térmico y una excelente resistencia a la abrasión a alta temperatura, por ello se emplea para la fabricación de motores de cohetes y crisoles para hornos.

En la presente Tesis se ha empleado la ceniza de la cascarilla de arroz por dos motivos:

- Tiene un porcentaje de SiO_2 amorfo muy importante (casi el 50% de la sílice está en forma no cristalina), lo que proporciona un gran aporte de formador de vidrio para la matriz cerámica a baja temperatura.
- Debido a un proceso de combustión no completo, la ceniza tiene

una cantidad de materia orgánica, básicamente carbono, con pocos volátiles que lo hace muy interesante para los objetivos buscados.

4.1.4 Las cenizas volantes de central termoeléctrica de carbón

Las cenizas volantes son un residuo abundantísimo de las centrales termoeléctricas que consumen carbón en sus diversas variedades: antracita, hulla o lignito. Con referencia a la generación, el residuo, entre cenizas volantes (arrastradas por los gases) y cenizas de hogar (por ser de mayor tamaño caen al fondo del hogar), puede oscilar del 5% al 50%, con respecto a la materia prima ingresada. La norma ENE 83-415-87 las define como "Producto sólido y en estado de fina división procedente de carbón pulverizado en los hogares de centrales termoeléctricas y que es arrastrado por los gases del proceso y recuperado de los mismos en los filtros".

La norma UNE-ENV 197-1 divide las cenizas volantes en silíceas (V) y cálcicas (W). Mientras que la estadounidense ASTM C618-84 establece la siguiente clasificación:

- Clase F: producidas por calcinación de carbón bituminoso o antracita, con contenido mínimo de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ del 70%.
- Clase C: producidas por calcinación de carbón subbituminoso o lignito, con contenido mínimo de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ del 50%. Estas cenizas poseen propiedades cementantes, ya que tienen un contenido de cal superior al 10%.

Las cenizas volantes usadas en esta Tesis son de la cuenca de Teruel (Andorra, Escucha, etc.) y son de la clase (V) o bien (F) en la nomenclatura americana.

La temperatura de combustión influye de manera directa en las características y propiedades de las partículas sólidas suspendidas en el flujo gaseoso. A

1.000°C una parte de los minerales se transforma, pero a partir de los 1.400°C

la inmensa mayoría funde. Según la temperatura, los minerales que acompañan al carbón sufren diversas transformaciones fisicoquímicas: unos se deshidratan (como los yesos), los carbonatos se descomponen, los sulfuros se oxidan y, la mayor parte, funde.

Su composición química depende, básicamente, de la naturaleza del carbón usado. Los carbones naturales suelen estar asociados a restos de la roca madre que sirvió de lecho durante su formación. Por tanto, cuando se extrae el carbón también se incorpora una cantidad de material inorgánico procedente de la roca originaria. Según la naturaleza de la roca los elementos contaminantes o impropios serán diversos. Ello explica la gran cantidad de variedades en la caracterización de cenizas volantes. En cualquier caso la presencia de SiO_2 está asegurada, puesto que este

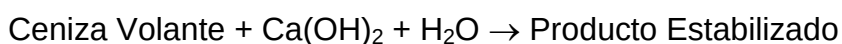
componente es el origen de todos los silicatos o mineral omnipresente en la mayoría de las rocas. Además, el SiO_2 es también el formador de vidrio por excelencia, de ahí que esta composición junto con la elevada temperatura que se desarrolla en los hogares de las calderas, dé lugar a la formación de estructuras de naturaleza básicamente amorfa.

Desde el punto de vista fisicoquímico su estructura es esencialmente vítrea debido a las altas temperaturas a las que se ha generado. En realidad se trata de un polvo finísimo con un tamaño de grano máximo del orden de $45\ \mu\text{m}$, lo que le proporciona una superficie específica de $3.000\ \text{cm}^2/\text{g}$. La Figura 40 muestra una fotografía de las cenizas volantes vistas al microscopio electrónico.



Figura 40. Microfotografía de cenizas volantes de carbón [59].

Debido a su naturaleza (las de clase W) y a su gran superficie específica se las denominan también puzolanas artificiales, ya que al activarlas con lechada de cal y agua tiene lugar la reacción puzolánica que da lugar a un producto estable:



Esta importante propiedad se utiliza para adicionar cenizas volantes a la composición de un hormigón estructural de cemento portland. Hoy en día se formulan hormigones que en su composición hay tanta ceniza volante como cemento. En 1997 las centrales térmicas de carbón en España produjeron más de 8 millones de toneladas de cenizas volantes. En este mismo año el grado de valorización fue del 40%, los consumos mayoritarios fueron para la fabricación de cemento (13,6%), hormigones (12%), y terraplenes y rellenos (8,6%). Las otras aplicaciones, hasta el 40%, representaron cantidades menores. En la actualidad siguen generándose ingentes cantidades cuyo destino, mayoritario, son las escombreras a cielo abierto.

4.1.5 La fracción fermentable (pretratada) de los RSU

Desde el punto de vista de la gestión de los RSU la cantidad de fracción fermentable (materia orgánica y restos de comida y/o de poda urbana) es la

parte que conlleva más problemas, ya que contiene mucha humedad (que dará lugar a lixiviados) y se va descomponiendo rápidamente, lo que da lugar a la formación de gases de efecto invernadero que, en términos de volumen, están formados casi a partes iguales por 50% de CO₂ y 50% de CH₄.

El paso fundamental del proceso (desarrollado por MASIAS RECYCLING) consiste en el “Biodrum”, un sistema de predigestión aerobia donde toda la fracción fermentable se convierte en fibra (CSR).

El proceso que se ha seguido para obtener el CSR verde (procedente de la fracción fermentable y el papel, cartón y madera) se compone de las siguientes partes:

- Alimentación mecánica de bolsas de RSU tal y como llegan al vertedero.
- Introducción de las bolsas al BIODRUM. Este módulo fermenta y seca parcialmente la materia fermentable junto con los productos celulósicos. Separa los plásticos y los metales del resto de los materiales para que puedan extraerse fácilmente.
- La fracción hundida del tromel separa la fracción celulósica (futuro CSR verde) del resto de los componentes.
- La fracción pasante (no hundida) del tromel atraviesa diversos separadores y extrae el CDR (compuesto principalmente por plásticos) de los impropios (vidrios, metales, etc.).
- La fracción hundida (futuro CSR verde) se introduce en un secador y seca el material hasta una humedad final inferior al 20%.
- Diversos separadores extraen impropios (metales, escombros, etc.)

El esquema básico propuesto se halla representado en la Figura 41.

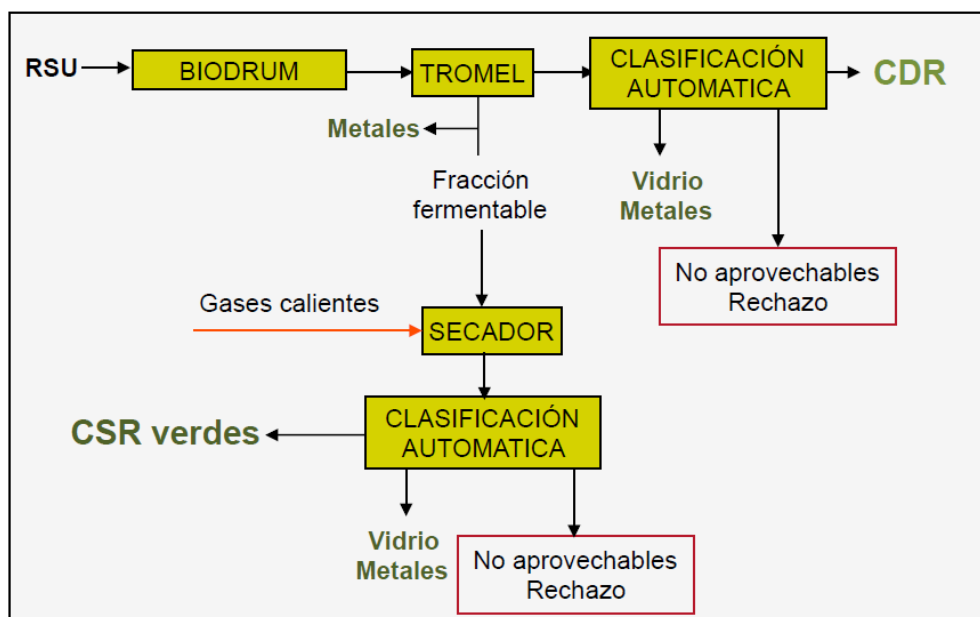


Figura 41. Esquema de la planta de clasificación y obtención de los combustibles

El modelo de gestión propuesto, como indica la figura, recupera:

- La fracción fermentable, que secada, desprovista de impropios y triturada es una biomasa (CSR verde) para usar como sustituto de combustibles sólidos.
- Los metales presentes en los RSU se recuperan con una eficiencia del 95%.
- La fracción liviana (combustible, formada por plásticos, textiles, y algunos papeles y maderas) que constituye el combustible biocelulósico CDR (Combustible Derivado del Residuo).
- Los inertes (piedras, escorias, escombros, vidrios, vajillas rotas, huesos, etc.) que, debidamente acondicionados, podrían ser utilizados para fabricar hormigón.
- El proceso (instalado en la planta de Resitejo, Portugal) valoriza de una manera ambientalmente correcta la casi totalidad de los residuos que de otra manera ingresarían en el vertedero.

La Figura 42 reproduce el aspecto del CSR-fibra tal y como se ha empleado en esta Tesis doctoral.



Figura 42. Aspecto del CSR verde (fibra)

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

La caracterización se ha realizado en función de la supuesta aplicación de cada una de las materias primas. Por ejemplo, la arcilla que es el componente más importante de esta Tesis se ha sometido a numerosos ensayos, mientras que las cenizas volantes se han limitado a su composición química.

Desde el punto de vista del tipo de análisis, se hallan especificados y justificados en los párrafos siguientes.

4.2.1 Caracterización física

ARCILLA

Se trata de una mezcla de arcillas que se usa industrialmente y

está especialmente diseñada para soportar ciclos cortos de secado y de cocción.

Como la mayoría de las arcillas de interés cerámico, la fracción entre 0 y 20 micras es la que pone de manifiesto las propiedades de plasticidad. El resto es, desde el punto de vista cerámico, un desgrasante. Tiene una plasticidad media, pero es más que suficiente para el desarrollo industrial.

Como muestra el análisis mineralógico se trata de una arcilla común con gran contenido en cuarzo. Como se ha comentado extensamente en el apartado 3.2.4, no debe confundirse la presencia de un determinado mineral de arcilla con su comportamiento cerámico. Los minerales de arcilla tienen partículas con tamaños entre 0,1 y 2 micras, pero la mayoría se hallan formando parte de macro conglomerados (con tamaños del orden de miles de veces superior) que, a efectos cerámicos, se comportan como desgrasantes. Este es uno de los motivos por el que este doctorando decidió sustituir la extrusión por el prensado. (En la extrusión se precisa partir de una distribución granulométrica bien definida, sin embargo la presión de prensado permite suplir estas deficiencias).

CENIZAS VOLANTES

Es el segundo componente en orden de importancia. Como se ha indicado en la introducción, la caracterización de las cenizas dependerá de la mineralogía de los minerales que acompañen al carbón y al proceso térmico a que se hayan sometido, básicamente el binomio temperatura-tiempo.

La distribución granulométrica de la ceniza volante es una propiedad muy dependiente de la trituración del carbón y por lo general varía de 200 a 1 μm . Obviamente, si el carbón se halla bien micronizado la generación de ceniza volante es importante (en detrimento de las cenizas de fondo). No obstante, las calderas de las centrales termoeléctricas, en los filtros de mangas, captan la ceniza volante con un tamaño, casi siempre, inferior a 50 μm . La superficie específica de las cenizas volantes oscila de 150 a 250 m^2/kg , no tienen la más mínima plasticidad.

En contraste con las arcillas, en las cenizas volantes el tamaño de partícula no aporta ninguna propiedad plástica ya que sus componentes son de naturaleza vítrea (aunque paradójicamente provengan de minerales de arcilla).

En cuanto a la morfología, las cenizas están formadas por múltiples partículas de diferente tamaño, textura y forma. Abundan las esferas (cenosferas), compactas o huecas, lisas o rugosas, que en ocasiones albergan en su interior otras esferas más pequeñas (plerosferas). En la superficie se aprecian depósitos, cristalizaciones y sales, con frecuencia solubles.

CENIZAS DE FONDO DE LA QUEMA DE LA PODA DE OLIVO

Se trata de una ceniza de fondo (obtenida en la parrilla) procedente de la quema de la poda de olivo.

Una característica que presentan es la que tienen tendencia a aglomerarse y formar grandes terrones.

Las cenizas de biomasa presentan una elevada humedad, del orden del 15%. Para usarla se ha tenido que secar y triturar.

CENIZAS DE FONDO DE LA QUEMA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Se trata de un material “mal quemado” ya que es de color completamente negro y destaca su bajísima densidad aparente. La humedad es del orden del 5%.

MATERIA FERMENTABLE ESTABILIZADA (CSR-FIBRA)

Su aspecto es filamentoso. Una vez pasado por el tamiz de 1,8 mm, el material se asemeja mucho al serrín de madera. Tiene una densidad aparente de 180 kg/m³.

4.2.2 Caracterización química

ARCILLA

El análisis químico se detalla en la Tabla 29.

Tabla 29. Análisis químico de la arcilla empleada

Análisis químico												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Otros	SO ₃	Cl	PF
62,20%	17,10%	6,06%	1,44%	3,01%	0,54%	1,71%	0,12%	0,85%	0,00%	0,00%	0,00%	6,90%
												TOTAL
												99,93%

Como se observa, se trata de una arcilla convencional para la producción de ladrillos pero que al estar casi exenta de carbonatos puede llegar a gresificar.

CENIZAS VOLANTES DE CENTRAL TERMOELÉCTRICA

El análisis químico se detalla en la Tabla 30.

Tabla 30. Análisis químico de la ceniza volante de central termoeléctrica.
[Fuente: elaboración propia, 59].

Ceniza volante central termoeléctrica												
Análisis químico												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Otros	SO ₃	Cl	PF
47,50%	24,60%	18,60%	0,40%	2,50%	3,50%	1,00%	0,00%	1,30%	0,40%	0,00%	0,00%	99,80%

Desde el punto de vista cerámico se puede equiparar a una arcilla muy refractaria ya que tiene una gran cantidad de alúmina.

CENIZAS DE FONDO DE LA QUEMA DE LA PODA DE OLIVO

El análisis químico se detalla en la Tabla 31.

Tabla 31. Análisis químico de la ceniza de fondo de la quema de la poda del olivo.

Análisis químico													
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SrO	Otros	SO ₃	Cl	PF	TOTAL
17,80%	2,65%	1,42%	0,24%	14,01%	18,44%	2,63%	3,70%	0,60%	0,50%	0,73%	0,33%	36,78%	99,83%

Desde el punto de vista cerámico presenta unas claras anomalías:

- Cantidad de alúmina muy baja.
- Muchísima cantidad de potasio.
- Presencia de contaminantes (S y Cl).

Esto no significa que no pueda emplearse, sino que su cantidad estará limitada (más adelante se establece un máximo de adición).

CENIZAS DE FONDO DE LA QUEMA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

El análisis químico se detalla en la Tabla 32.

Tabla 32. Análisis químico de la ceniza de fondo de la cascarilla de arroz.

Análisis químico							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	PF	TOTAL
79,78%	0,09%	2,14%	0,05%	7,23%	5,35%	6,00%	100,64%

Tampoco, desde el punto de vista cerámico, aporta datos concluyentes. Lo más significativo es que buena parte del SiO₂, casi la mitad, se halla en forma de sílice amorfa, lo que es muy importante en el desarrollo de la matriz cerámica.

MATERIA FERMENTABLE ESTABILIZADA (CSR-FIBRA)

Se trata de una materia orgánica con algo de impropios (restos de cenizas, huesos, piedras, vidrio, etc.) que constituye la única parte no orgánica de la muestra. El análisis químico se detalla en la Tabla 33.

Tabla 33. Análisis químico de la materia fermentable estabilizada.

Material no orgánico	
Total impropios	10%
Materia orgánica	90%

La fracción inorgánica, a efectos cerámicos, puede equipararse a una arcilla cocida (cascote de ladrillo o “grog”).

RESUMEN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA:

La Tabla 34 detalla la composición de la materia orgánica según las materias primas usadas.

Tabla 34. Caracterización de las fracciones orgánicas aportadas por los nutrientes.

MATERIA PRIMA	%C	%H	%O	% Otros	%
Arcilla	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Ceniza volante central termoeléctrica	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Ceniza de fondo quema poda	93,8%	6,3%	0,0%	0,0%	25,0%
Ceniza de fondo quema cascarilla	98,2%	1,8%	0,0%	0,0%	22,0%
CSR estabilizado	44,4%	5,6%	35,7%	14,2%	85,7%

Como se desprende de la tabla es preciso resaltar lo siguiente:

- Las cenizas de fondo contienen una cantidad importante de materia orgánica, si bien lo que prevalece es carbono, lo que significa que se halla razonablemente “coquizado”, es decir, se desprenderá de la masa cerámica a alta temperatura.
- La fracción que aporta más materia orgánica es el CSR (fibra). A diferencia de los otros nutrientes este contiene volátiles, lo que obligará a diseñar una curva de distribución granulométrica de la arcilla para que la temperatura llegue al interior de la masa cerámica cuando más tarde mejor.

En esta Tesis, el parámetro de la materia orgánica ha sido uno de los factores limitantes en el diseño de la pasta definitiva.

4.2.3 Caracterización mineralógica

Las caracterizaciones mineralógicas de las materias primas empleadas en esta Tesis se exponen en las tablas siguientes.

Los datos de difracción de rayos-X de polvo se obtuvieron usando radiación CuK α _{1,2} se registraron en los Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga usando un difractómetro EMPYREAN de PANalytical que consta dispositivo portamuestras giratorio para muestras en polvo y cargador automático de 15 posiciones. En el camino del haz incidente el sistema óptico de este equipo consta un juego de rendijas de divergencia y antidivergencia que se fijaron a 1/2° y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0.04 rad. El sistema de detección consiste en un detector de última generación PIXCEL con la longitud activa al máximo.

Las medidas se realizaron de 5 a 70 grados durante 30 minutos con un tamaño de paso de 0.0167°. El tubo trabajó a 45 kV y 40mA.

ARCILLA

El análisis mineralógico de la arcilla se detalla en la Tabla 35.

Tabla 35. Análisis mineralógico de la arcilla usada.

Análisis mineralógico		%
Cuarzo	SiO ₂	30,0%
Mica	(Al ₂ Si ₂ O ₁₀)CaAl ₂ (OH) ₂	25,0%
Caolinita	(Si ₄ O ₁₀)Al ₄ (OH) ₈	5,0%
Clorita	(Si ₄ O ₁₀)Mg ₃ (OH) ₂	25,0%
Calcita	Ca(CO ₃)	2,0%
Hematites	Fe ₂ O ₃	3,0%
Amorfos		10,0%
TOTAL		100,00%

Desde el punto de vista cerámico, se trata de una arcilla común.

CENIZAS VOLANTES DE CENTRAL TERMOELÉCTRICA

La Figura 43 muestra el difractograma global [5 a 70° (2Θ)] de la muestra de cenizas volantes empleadas. Para la identificación de las fases cristalinas presentes, se han marcado con líneas verticales coloreadas las posiciones de las principales reflexiones de cada fase, para cada fase se presenta el número de la base de datos PDF.

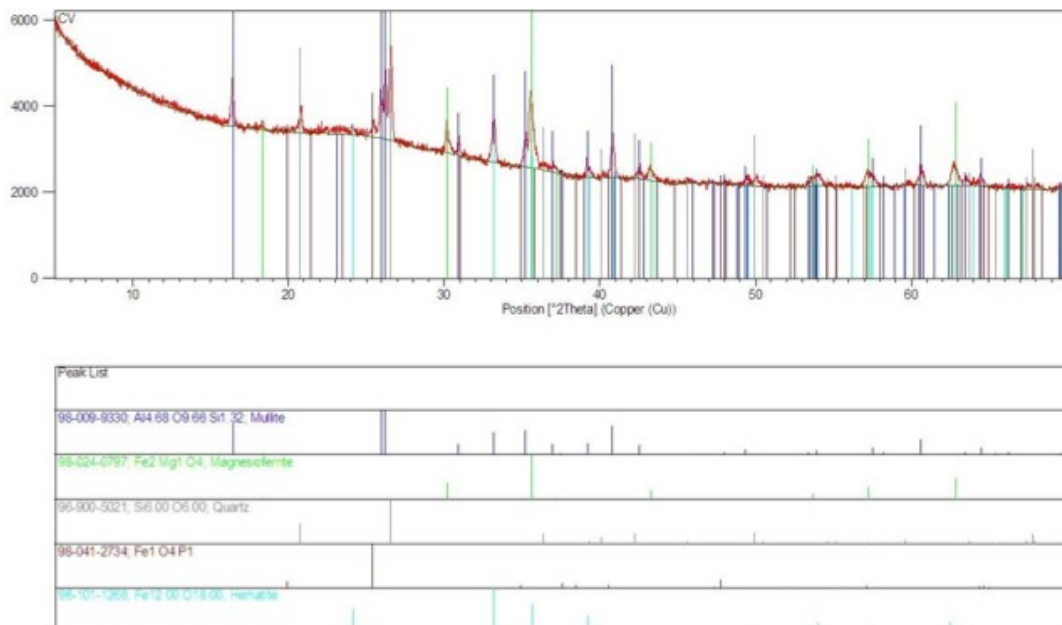


Figura 43. Difractograma de la muestra de cenizas volantes de central termoeléctrica.

Con los datos obtenidos en el difractograma se ha realizado una identificación de fases. Para la realización de dicha identificación se ha empleado el software High Score Plus de PANalytical y se ha realizado una comparativa del difractograma con los de la base de datos PDF, procediendo tal y como se describe en el procedimiento interno de nuestro laboratorio. Mediante difracción de rayos-x sólo se pueden identificar aquellas fases cristalinas, que presentan orden a largo alcance.

La muestra presenta un contenido muy elevado de material amorfo. El análisis mineralógico (extraído de la bibliografía) de la ceniza volante se detalla en la Tabla 36.

Tabla 36. Análisis mineralógico de la ceniza volante [59].

Analisis mineralogico		%
Cuarzo	SiO ₂	4,5%
Mullita	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	20,8%
Anhidrita	Ca SO ₄	1,3%
Calcita	Ca(CO ₃)	0,1%
Oxido de cal	CaO	4,1%
Magnetita	Fe ₃ O ₄	0,5%
Feldespatos	KAlSi ₃ O ₈	2,5%
Fases amorfas		66,4%
TOTAL		100,2%

Desde el punto de vista cerámico, hay que resaltar lo siguiente:

- La fase mayoritaria es la amorfa, lo cual es muy interesante para la formación de la matriz cerámica. No obstante, a juzgar por el análisis químico, la fase amorfa está compuesta por un vidrio de elevado punto de reblandecimiento, lo que puede dificultar el objetivo.
- La cantidad de mullita es importante, lo que reafirma el comentario anterior.

CENIZAS DE FONDO DE LA QUEMA DE LA PODA DE OLIVO

La Figura 44 muestra el difractograma global [5 a 70° (2Θ)] de la muestra de cenizas de fondo procedentes de la quema de la poda de olivo empleadas. Para la identificación de las fases cristalinas presentes, se han marcado con líneas verticales coloreadas las posiciones de las principales reflexiones de cada fase, para cada fase se presenta el número de la base de datos PDF.

El análisis de difracción de rayos X aparece en la Figura 44 [60].

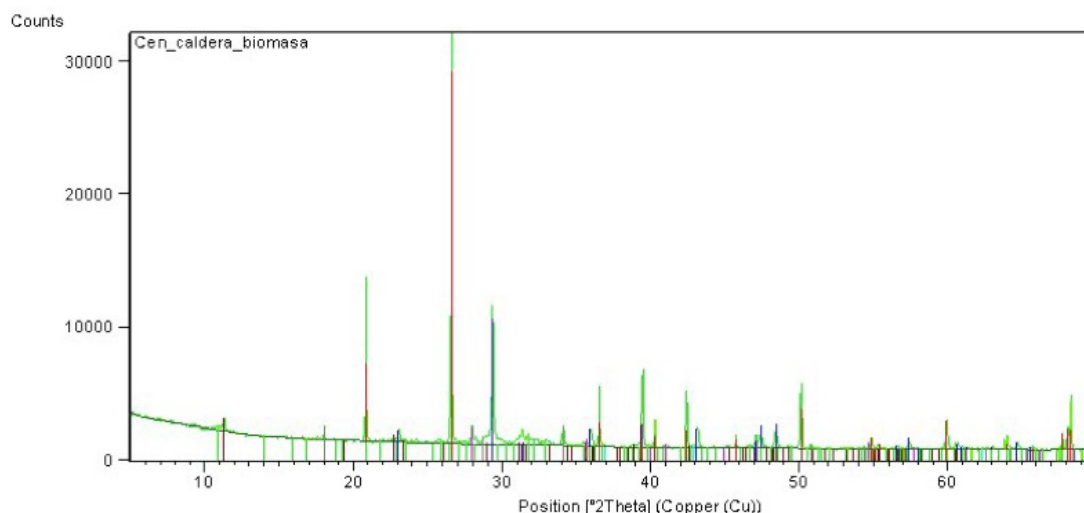


Figura 44. Difracción de rayos X de ceniza de fondo de la quema de la poda de olivo.

Con los datos obtenidos en el difractograma se ha realizado una identificación de fases. Para la realización de dicha identificación se ha empleado el software High Score Plus de PANalytical y se ha realizado una comparativa del difractograma con los de la base de datos PDF, procediendo tal y como se describe en el procedimiento interno de nuestro laboratorio. Mediante difracción de rayos-x sólo se pueden identificar aquellas fases cristalinas, que presentan orden a largo alcance.

El análisis mineralógico de la ceniza de fondo de la quema de la poda de olivo se detalla en la Tabla 37.

Tabla 37. Análisis mineralógico de la ceniza de fondo de la quema de la poda de olivo.

Análisis mineralógico	
Cuarzo	SiO_2
Calcita	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
Ankerita	$\text{Ca}(\text{Fe, Mg, Mn}) (\text{CO}_3)_2$
Langbeinita	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$
Silicato cálcico	Ca_2SiO_4
Georgeyita	$\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)6\text{H}_2\text{O}$

CENIZAS DE FONDO DE LA QUEMA DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La Figura 45 muestra el difractograma global [5 a 70° (2θ)] de la muestra de cenizas de fondo procedentes de la quema de cascarilla de arroz empleadas. Para la identificación de las fases cristalinas presentes, se han marcado con líneas verticales coloreadas las posiciones de las principales reflexiones de cada fase, para cada fase se presenta el número de la base de datos PDF.

El análisis de difracción de rayos X aparece en la Figura 45 [60].

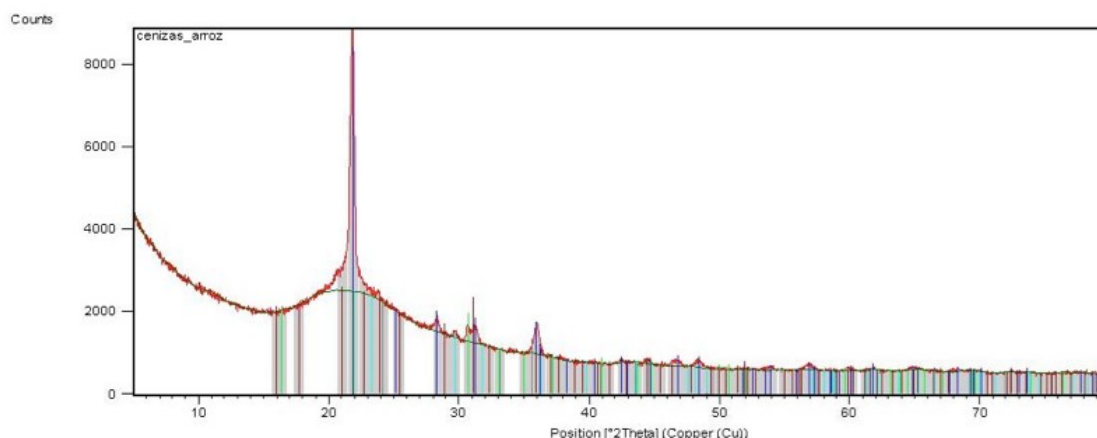


Figura 45. Difracción de rayos X de ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz.

Con los datos obtenidos en el difractograma se ha realizado una identificación de fases. Para la realización de dicha identificación se ha empleado el software High Score Plus de PANalytical y se ha realizado una comparativa del difractograma con los de la base de datos PDF, procediendo tal y como se describe en el procedimiento interno de nuestro laboratorio. Mediante difracción de rayos-x sólo se pueden identificar aquellas fases cristalinas, que presentan orden a largo alcance.

El análisis mineralógico de la ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz se detalla en la Tabla 38.

Tabla 38. Análisis mineralógico de la ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz [60].

Análisis mineralógico	
(Sílice amorfo)	
Cristobalita	SiO_2
Dolomita	$(\text{Ca, Mg}) (\text{CO}_3)_2$
Hematite	Fe_2O_3
Akemarite	$\text{Ca}_2\text{Mg} (\text{Si}_2\text{O}_7)$
Calcita/Magnesium	$\text{Ca, Mg} (\text{CO}_3)$

RESIDUO CSR-VERDE.

La Figura 46 muestra el difractograma global [5 a 70° (2θ)] de la muestra de residuo CSR-fibra procedente del tratamiento de los RSU empleados. Para la identificación de las fases cristalinas presentes, se han marcado con líneas verticales coloreadas las posiciones de las principales reflexiones de cada fase, para cada fase se presenta el número de la base de datos PDF.

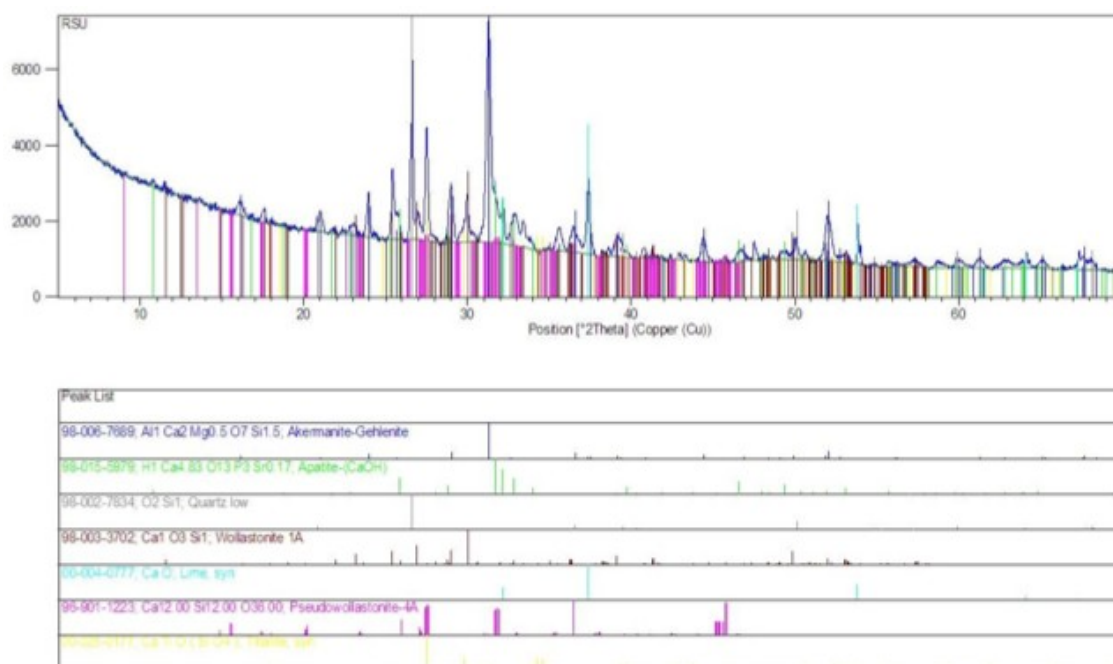


Figura 46. Difractograma de la muestra de CSR verde.

El difractograma global [5 a 70° (2 θ)] de la muestra CSR (RSU) e identificación de las fases cristalinas presentes, se han marcado con líneas verticales coloreadas las posiciones de las principales reflexiones de cada fase, para cada fase se presenta el número de la base de datos PDF.

Con los datos obtenidos en el difractograma se ha realizado una identificación de fases. Para la realización de dicha identificación se ha empleado el software High Score Plus de PANalytical y se ha realizado una comparativa del difractograma con los de la base de datos PDF, procediendo tal y como se describe en el procedimiento interno de nuestro laboratorio. Mediante difracción de rayos-x sólo se pueden identificar aquellas fases cristalinas, que presentan orden a largo alcance.

La muestra presenta un contenido muy elevado de material amorfo (básicamente corresponde al vidrio común presente en los RSU). Sin embargo, también aparecen algunas fases cristalinas. La mayoría es la mullita, seguida de cuarzo, magnesioferrita, fosfato de hierro y hematita. Todo ello corresponde a los improprios que contenía el CSR (estas fases cristalinas son propias de platos, vajillas o material de construcción de naturaleza cerámica presente en los RSU). Ello es así porque se ha querido hacer el análisis sin cribar el residuo.

4.2.4 Análisis térmicos

Los análisis térmicos han sido utilizados desde hace muchísimo tiempo para determinar cambios que tienen lugar durante el proceso cerámico en función de la temperatura. Los más significativos son:

- Variaciones dimensionales con la temperatura (análisis dilatométrico) es el que proporciona mayor información cerámica.
- Variaciones de peso con la temperatura (análisis gravimétrico), en esta Tesis muy importante ya que registra las pérdidas de peso con la temperatura.
- Cesión o absorción de energía (análisis térmico diferencial) en función de la temperatura.

Los diversos análisis térmicos existentes facilitan una valiosa información sobre el comportamiento de las pastas cerámicas en función de la temperatura, que es, en definitiva, la esencia de la cocción.

Los análisis térmicos más usados en el campo cerámico son:

- Análisis térmico diferencial (ATD).
- Análisis térmico gravimétrico (ATG).
- Análisis dilatométrico.

4.2.4.1 Análisis térmico diferencial (ATD)

Detecta las reacciones en las que hay un intercambio de calor (reacciones endotérmicas y exotérmicas) que se producen durante el calentamiento y enfriamiento.

Los cambios endotérmicos que tienen lugar en la cocción corresponden a la pérdida de agua de constitución de los minerales de arcilla y a la descomposición de los carbonatos. Según a la temperatura a que se pierda el agua, y por la cuantía (o área) de la zona, se puede identificar la especie mineral. La realidad demuestra que una arcilla suele contener diversos minerales, cada uno de ellos con unas cantidades diferentes de agua y temperaturas de salida también diversas que se solapan y cuesta de identificar. En el caso de los carbonatos la identificación es fácil.

Los cambios exotérmicos, cesión de calor, corresponden a la oxidación de la materia orgánica y a ciertas recristalizaciones como la formación de fase espinela que sobreviene a alta temperatura.

De hecho, la suma algébrica de este balance de energía, siempre favorable a las reacciones endotérmicas, constituye el calor de reacción que aparece en los balances térmicos. La Figura 47 muestra el ATD y la termogravimetría de la ceniza de fondo de la quema de la poda de olivo.

Los resultados obtenidos en la Figura 47 para la ceniza de fondo muestran un pico endotérmico situado entre 30°C y 200°C debido a la deshidratación de la muestra, y un pico exotérmico entre 400°C y 525°C correspondiente a la descomposición de la materia orgánica (inquemados) presente en la ceniza con una pérdida de peso del 5% (la combustión de la materia orgánica presente en la biomasa ocurre en el rango de temperaturas entre 300°C y 600°C). Finalmente se observa un pequeño pico endotérmico entre 700°C y 725°C debido a la descarbonatación de la muestra.

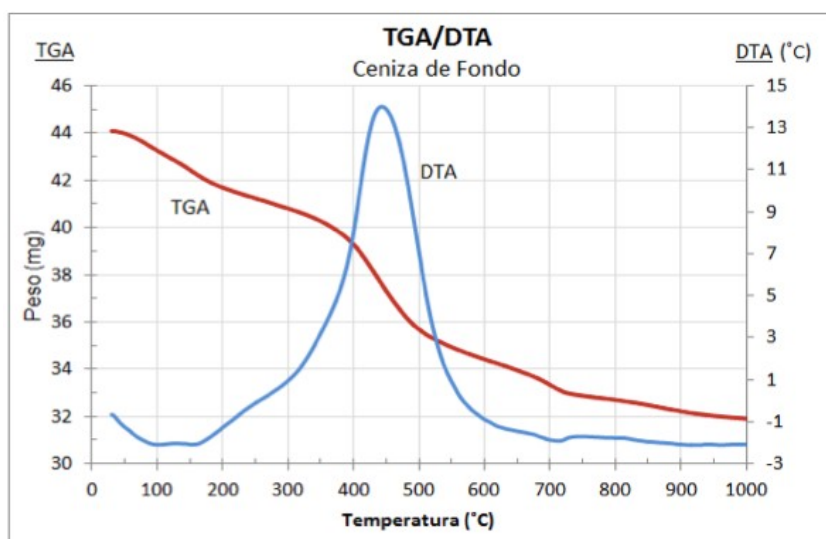


Figura 47. DTA y TGA de la ceniza de fondo de la quema de la poda de olivo.

Los resultados de la ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz son semejantes. No obstante es preciso hacer unos comentarios:

- La pérdida de peso importante comienza a 400°C y termina a 700°C.
- No obstante su comportamiento en las probetas que muestra la parte experimental de esta Tesis, el fenómeno de la pérdida de peso se inicia a mayor temperatura que la que muestra el termograma, ya que la materia orgánica está “encapsulada” en una masa compactada de arcilla y cenizas volantes de central térmica que, entre ambas, suponen la fracción mayoritaria de la pasta cerámica.

En contrapartida, la Figura 48 muestra los resultados obtenidos al someter a análisis térmico el CSR (fibra). El TGA muestra que la pérdida de peso se inicia a poco más de 200°C y se prolonga hasta 550°C. Es decir, la materia orgánica con muchos volátiles se consume antes que la materia orgánica procedente de las cenizas de fondo.

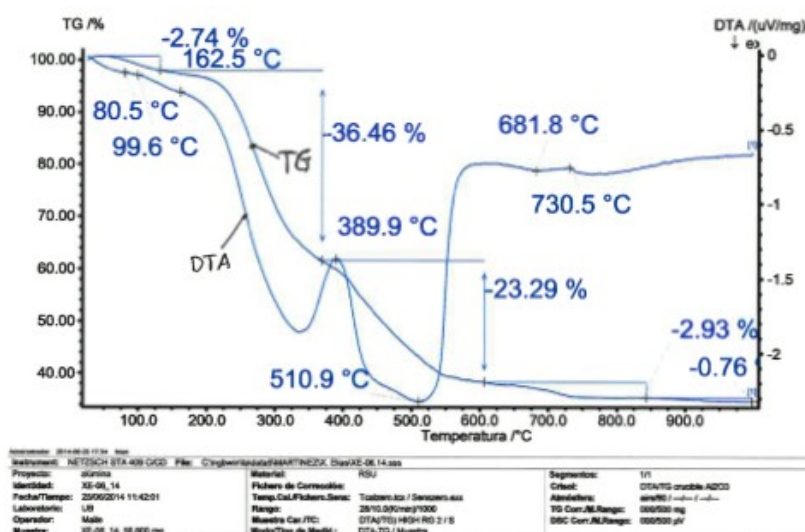


Figura 48. DTA y TGA del CSR (fibra) procedente del RSU.

4.2.4.2 Análisis termogravimétrico

Es un análisis térmico que registra los intervalos de temperatura asociados a una variación de masa. Este análisis por lo general va asociado al anterior (DTA), ya que entre ambos dan una información muy interesante sobre las pérdidas de masa que tienen lugar durante la cocción y en la gama de temperaturas que ello acontece.

La Figura 49 reproduce el análisis térmico diferencial (ATD) y el termogravimétrico (TG) de una arcilla caolinítica.

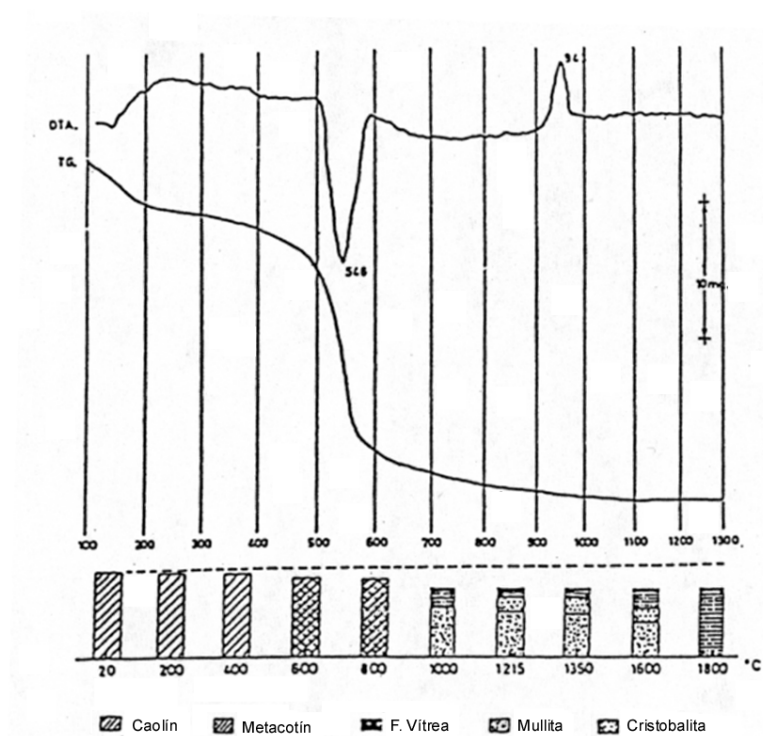


Figura 49. DTA y TGA de una arcilla [35].

Así este análisis revela que al elevar la temperatura de la arcilla hasta 546°C (el valor exacto de la temperatura dependerá del grado de cristalinidad del mineral y de la velocidad de calentamiento de la probeta) se produce un pico endotérmico correspondiente a la deshidratación (pérdida de agua de constitución). Este fenómeno es endotérmico, ya que al romperse el retículo cristalino del silicato, el agua se evapora y el proceso absorbe calor. Al llegar a 943°C se produce una reacción exotérmica debido a que hay una reformación de cristales (fase espinela).

El termograma de la parte inferior corresponde a la termogravimetría (TGA) que muestra la pérdida de peso en función de la temperatura. Al principio se detecta una leve pérdida de peso correspondiente a la pérdida de humedad. Si se sigue aumentando la temperatura, se observa que el peso se mantiene

prácticamente constante hasta llegar alrededor de 500°C, donde se inicia la eliminación del agua de composición.

La parte inferior de la Figura 49 explica la alteración de la mineralogía de la arcilla en función de la temperatura. La diferencia de altura de las barras del histograma indica la variación volumétrica debida a los cambios que se producen durante la cocción.

La información aportada por el análisis TGA es útil para conocer cuándo se producen las máximas salidas de vapor de agua durante la cocción y las pérdidas de peso correspondiente a la combustión de la materia orgánica.

4.2.4.3 Análisis dilatométrico

Este ensayo evalúa los cambios dimensionales en función de la temperatura. Posiblemente es, desde la óptica cerámica, el que facilita mayor información.

Para llevar a cabo el test se prepara una probeta del material a ensayar y se introduce en el interior del horno del instrumento. Un extremo de la probeta se apoya sobre un sensor que irá desplazándose a medida que la probeta, por dilatación térmica, aumente de longitud, o a mayor temperatura registrará una retracción puesto que la fase líquida formada se ira introduciendo en los intersticios del material y el resultado final será la típica contracción en cocción.

La Figura 50 muestra el termograma de la arcilla usada en esta Tesis. La curva dilatométrica de la figura registra la variación de longitud (eje de ordenadas) en función de la temperatura (eje de abscisas).

El proceso comienza en el origen de ordenadas. Hacia 575°C se observa una brusca dilatación, debido a la inversión alotrópica del cuarzo presente (fase $\alpha \rightarrow \beta$). La dilatación prosigue hasta que, alrededor de 800°C se detiene. La dilatación del material, fase sólida y líquida, sigue aumentando mientras lo hace la temperatura. La gran formación de fase amorfa (líquida a esta temperatura), que con la temperatura va disminuyendo de viscosidad permite que se vaya introduciendo en la porosidad existente, con lo que el resultado es que la contracción (alojamiento del líquido en el interior de la porosidad) supera la dilatación (de la fase sólida + líquida). Cuando se alcanza la máxima temperatura y se inicia el enfriamiento, prosigue la contracción (al enfriarse un cuerpo contrae). Obsérvese que a 575°C, se ve claramente la violenta contracción debido al retorno alotrópico del cuarzo ($\beta \rightarrow \alpha$). Así, de pasada, se demuestra que el cuarzo sigue en la pasta y no se ha integrado en la fase amorfa.

De hecho, el control fundamental para el ceramista es el cambio de dimensión (calibre, en términos cerámicos), desde que la pieza entra en el horno hasta que sale, o sea la contracción en cocción (que en el gráfico sería del 1,0%), pero, como muestra el termograma es sólo una parte del movimiento real que efectúa la cerámica en el interior del horno.

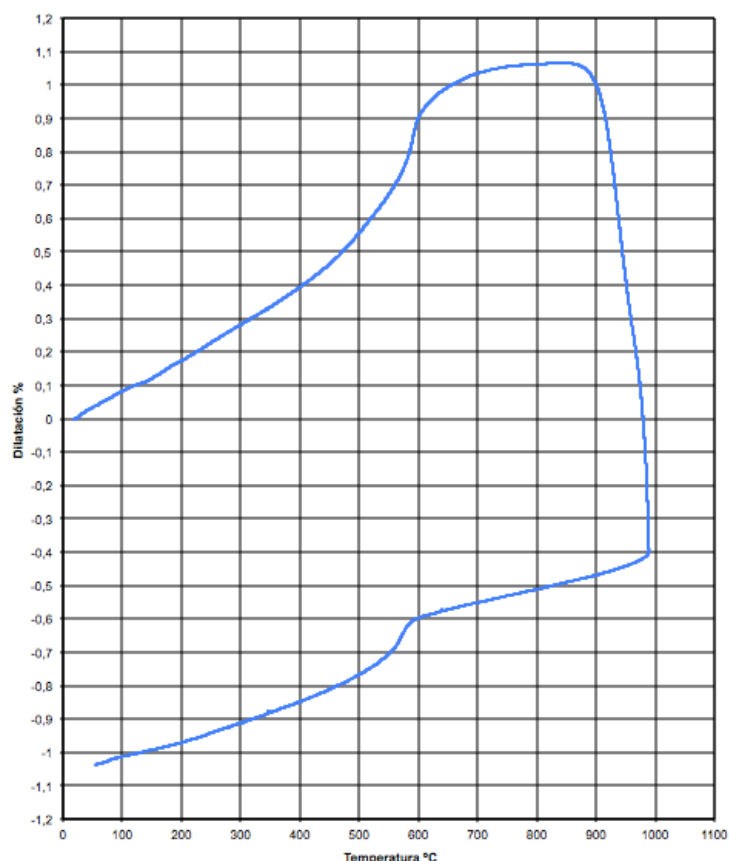


Figura 50. Dilatometría de la arcilla usada.

Aparte de estas informaciones mineralógicas el análisis dilatométrico aporta una información fundamental para el diseño de la curva de cocción y sobre el análisis dimensional de las piezas. La contracción y la expansión son críticas para la conservación de las medidas (calibres).

4.2.5 Caracterización microestructural y lixiviación

La microscopía electrónica de barrido se utiliza principalmente para el estudio de la topografía de la superficie y la morfología de materiales sólidos. Con esta técnica se pueden observar la aglomeración de las partículas, el contenido de poros o canales abiertos en la superficie, etc. La técnica se caracteriza por tener una elevada resolución que permite observar las superficies del objeto, llegando a obtener imágenes con apariencia tridimensional gracias a la gran profundidad del foco y al contraste topográfico que permite esta técnica.

En esta técnica se utiliza como fuente de iluminación un filamento de tungsteno que genera un haz de electrones (haz primario). El haz concentrado de electrones incide sobre la muestra, y los electrones se pueden dispersar a través de la muestra o emitir los llamados electrones secundarios que salen proyectados en un determinado ángulo y con una energía determinada. Estos electrones proyectados son recogidos en un contador de brillo, la señal del cual se usa para formar una imagen en la

pantalla.

El estudio microestructural de las materias primas se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en equipo JEOL JSM 6300 con microanálisis EDX Inca energy 250 con detector de SiLi tipo de ventana (ATW2) y resolución: 137 eV a 5.9 Kev. y Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) Carl Zeiss MERLIN con microanálisis EDX Oxford Inca Energy 350X-MAX 50, con resolución lineal de 127 eV en Mn Ka de 1 a 100.000 cps WDX y espectrómetro WDX, Oxford Inca Wave 500, con círculo de Rowland de 210 mm y rango 2v de 330 a 1350, incluye cuatro cristales analizadores con seis posiciones intercambiables a cualquier posición. La figura siguiente reproduce el instrumento usado (que pertenece centro tecnológico CTM: Centre Tecnològic de Manresa).

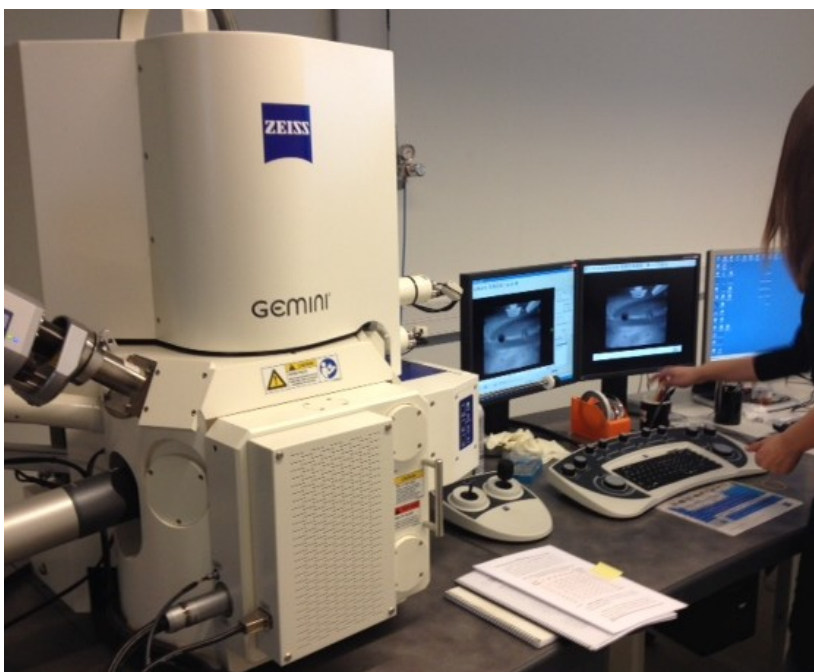


Figura 51. Microscopio electrónico empleado (CTM)

Las muestras se metalizaron en un instrumento Emitech y se observaron al microscopio electrónico de barrido (SEM), como se describe en el apartado

4.4.4.

Debido a las propiedades intrínsecas de los materiales cerámicos, se considera que no hace falta llevar a cabo ningún test de lixiviación [61].

4.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Si bien se explica con detalle en este mismo apartado, la arcilla se trituró (tamaño máximo de grano de 0,5 mm) y tamizó, pero el resto de las materias

primas se usaron tal y como se recibieron.

La dosificación se realizó por peso y una vez bien mezcladas se roció con agua de manera que la humedad no sobrepasara el 8%.

La conformación se realizó por prensado. El secado se hizo con aire caliente y la cocción en horno eléctrico.

En este sentido vale la pena citar la tesis doctoral “La incorporación de fangos de depuradora de aguas residuales urbanas a la fabricación de materiales cerámicos para la construcción” leída en la UPC, sede Sant Cugat, Barcelona, 1997, que surgió del proyecto Ecobrick [62], en el que participó activamente este doctorando. En dicho proyecto se partió de una mezcla base que, en términos de cantidad de materia orgánica, se parece bastante a la que se usa en la presente Tesis.

4.3.1 El diseño de la pasta elegida

Para diseñar la pasta se ha partido de los siguientes parámetros:

- El producto fabricado debe ser ligero (reducida densidad aparente).
- Se debe usar la mínima cantidad de arcilla.
- Se deben emplear nutrientes tecnológicos (en la máxima cantidad posible).
- El material obtenido debe ser reciclable.
- La energía embebida ha de ser mínima.

Es difícil que una arcilla por sí sola cumpla los requisitos precisos para la fabricación de un determinado producto cerámico. Por ello es preciso recurrir a otras materias primas: nutrientes, y llevar a cabo una mezcla: la pasta. En una primera aproximación, el criterio básico para el diseño fue la cantidad total de materia orgánica. Hay que suponer que las propiedades de las materias primas son aditivas, lo cual no es siempre cierto. De ahí que se hayan realizado una serie de ensayos.

El diseño de pastas cerámicas debe contemplarse desde diferentes puntos de vista. Así, en el caso de la presente Tesis, en el diseño de la pasta se han tenido en cuenta aquella serie de factores que afectan directamente a las propiedades como:

- El espesor de la pieza.
- La desgasificación (debido a la cantidad de materia orgánica).

Los parámetros citados no son independientes. La reducción del espesor de la pieza incrementa la tasa de transferencia de calor hacia el interior del bizcocho. Por el interior de la masa el calor se transfiere, mayoritariamente, por conducción (por el interior de la materia, el calor se transfiere siempre por conducción, convección y radiación. Con este aserto se asume que no

existe un sólido perfectamente isótropo y sin porosidad).

Las pastas cerámicas, en especial durante la cocción, son una masa porosa y cuando el flujo de calor llega al borde de un poro el calor se transfiere al otro extremo por convección (gracias al fluido contenido en el interior del poro) y por radiación. Partiendo de la base de que el coeficiente de transmisión de calor por conducción es similar en todas las arcillas en crudo, la conductividad térmica dependerá de la convección y la radiación, o sea, de la porosidad (ver también Figura 20), de ahí la importancia de adicionar nutrientes tecnológicos orgánicos.

Las gráficas de la Figura 52 muestran la disminución de la conductividad térmica (suma de la conducción, convección y radiación en los poros) de dos pastas cerámicas al aumentar la porosidad. Cuando el tamaño de poro es reducido el factor preponderante es la convección (los aislantes para alta temperatura se diseñan a base de una gran porosidad de diámetro muy pequeño), así la transmisión por radiación se ve entorpecida y la conductividad se reduce. La muestra A corresponde a una arcilla plástica con un porcentaje en carbonatos del 20%, mientras que la pasta B es una mezcla de una arcilla exenta de carbonatos con la anterior, de manera que la proporción de carbonatos no alcanza al 8%. A igualdad de porosidad, la conductividad de la pasta A es inferior.

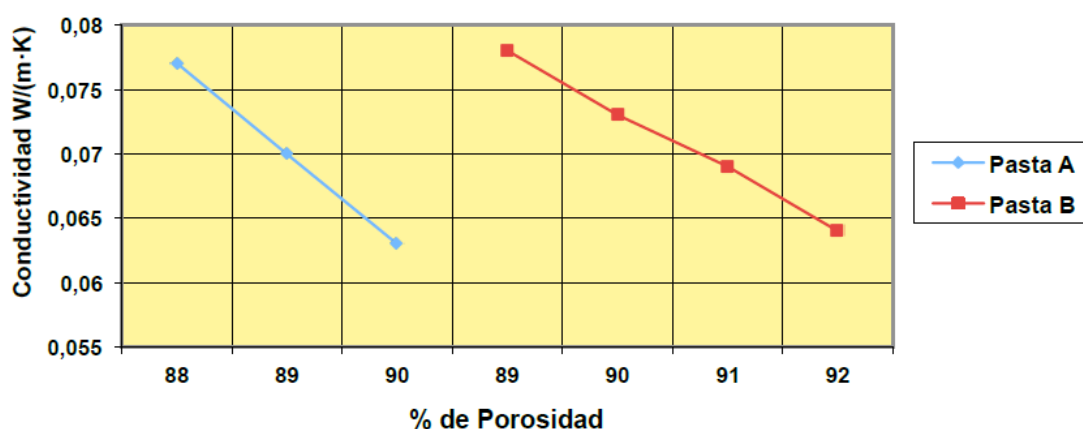


Figura 52. Relación entre la conductividad y la porosidad [59].

La interpretación de la gráfica anterior no es directa. La pasta A es marcadamente calcárea y ello conducirá a un material cocido con una porosidad variable en función de la temperatura de ceramización. A igualdad de porosidad (suma de porosidad abierta más cerrada) la pasta A dará lugar a un material más aislante, o de menor conductividad.

A medida que aumenta la temperatura en el interior del horno, la transferencia de calor por radiación es más importante, sobre todo si el tamaño de los poros es grande. De este modo se llega a la conclusión que la velocidad de penetración del calor por el interior de la pieza será tanto más

eficaz cuanto mayor sea la porosidad y el tamaño de los poros sea mayor. Esto se puede lograr de tres maneras:

- Aumentando la porosidad de la pasta (adición de materia orgánica).
- Disminuyendo la cantidad de materia entre la periferia de la pieza y el centro, lo que equivale a reducir el espesor.
- Alterando la distribución granulométrica de la arcilla.

Es fácil comprender que durante la cocción se establece un gradiente de temperaturas entre el centro (parte fría) y la periferia (parte caliente). Lo ideal es que el gradiente sea lo menor posible. De esta manera se evitan las tensiones originadas por la dilatación térmica, pero si además una parte de la pieza alcanza la temperatura de descomposición con mucha antelación con respecto a otra, aquélla empezará a desgasificar cuando el centro todavía no haya llegado a dicha temperatura.

Por todo lo comentado, y después de hacer una serie de ensayos previos, se ha llegado a la siguiente composición base, que muestra la Tabla 37.

Tabla 37. Límites de la composición de la pasta.

	Máximo	Mínimo	Recomendado
Arcilla	100%	50%	60%
Ceniza volante CT	40%	0%	20%
Ceniza fondo olivo	15%	0%	5%
Ceniza fondo cascarilla	20%	0%	10%
CSR fibra	15%	0%	5%

Después de haber confeccionado muestras binarias, se han llevado a cabo una serie de composiciones cuaternarias, además de la arcilla. La Figura 53 muestra la foto de las probetas extremas: la L1 representa la arcilla al 100% (Nota: la rotulación de la foto superior debería ser L1) y la L13 corresponde a la composición recomendada).

El adjetivo de composición “recomendada” se emplea porque esta composición reúne las principales características que persigue esta Tesis:

- Mínima cantidad de arcilla.
- Densidad aparente baja.
- Conductividad térmica baja.
- Resistencia mecánica aceptable (esta propiedad es antitética de la capacidad de aislamiento térmico, por tanto hay que buscar un equilibrio).
- Color aceptable.



Figura 53. Probeta de arcilla pura y la mezcla recomendada.

4.3.2 La trituración y mezcla

Sólo se ha triturado la arcilla. Los nutrientes tecnológicos se han usado tal y como se han recibido. En la mayoría de los casos el máximo tamaño de partícula fue:

- Arcilla: 0,5 mm.
- Ceniza volante de central termoeléctrica: 50 micras.
- Ceniza de fondo de la quema de la poda de olivo: 1,5 mm.
- Ceniza de fondo de la quema de la cascarilla de arroz: 1,5 mm.
- CSR (fibra) de material fermentable pretratado: 1,8 mm.

La dosificación se ha llevado a cabo siempre por peso. Finalmente, la mezcla se ha agitado y mezclado intensamente.

El gráfico de la Figura 54 muestra la combinación de tamaños de partícula que debe hacerse en una pasta para obtener una porosidad mínima (MIN) o bien una máxima (MAX).

Como es lógico toda cerámica debe perseguir aproximarse al punto de mínima (MIN) porosidad. No obstante uno de los objetivos de esta Tesis es lograr una masa cerámica que presente una porosidad máxima (MAX). Esto significa que existirá un gran espacio vacío (o lleno de aire) que proporciona mala conductividad térmica.

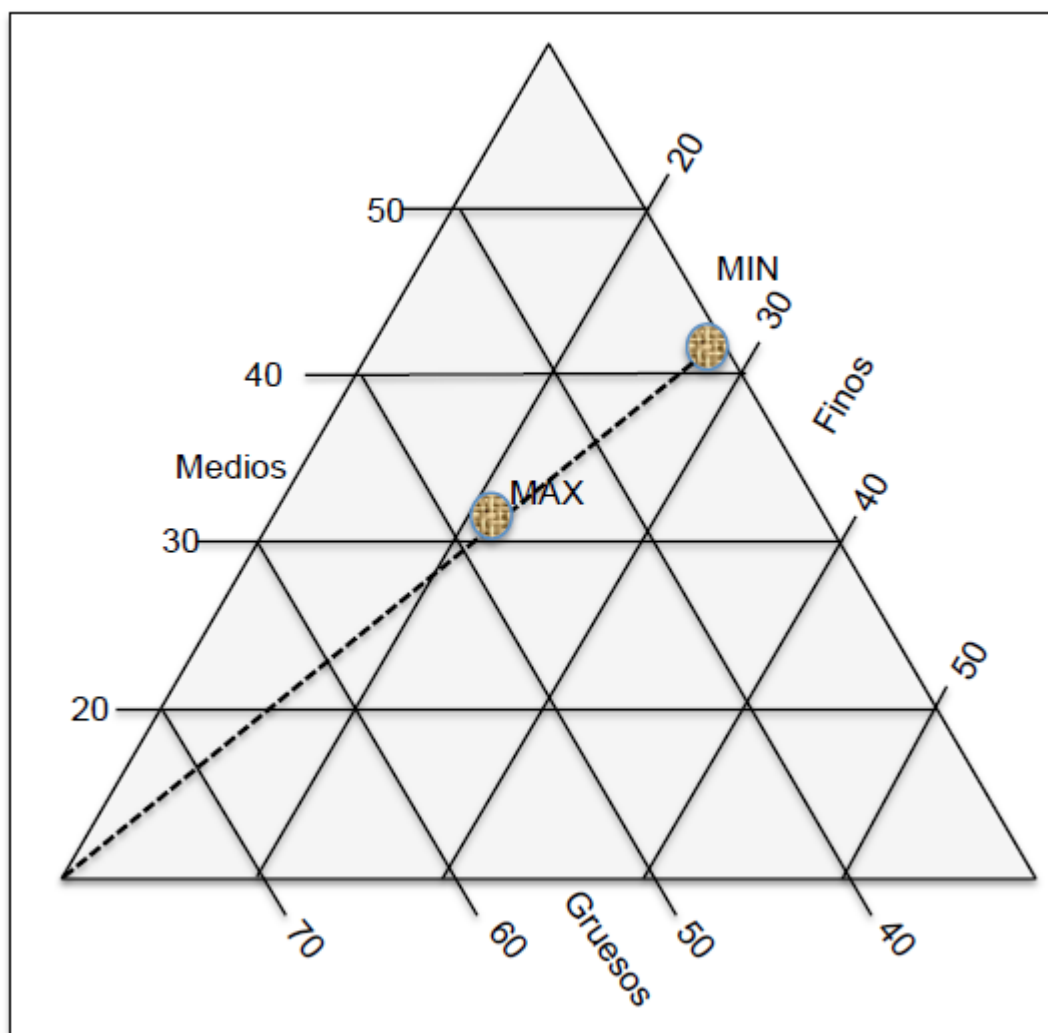


Figura 54. Distribución granulométrica para lograr diferentes porosidades.

La forma de determinar los puntos se lleva a cabo mediante la lectura de los tres tamaños de grano en que se divide el gráfico. En primer lugar será necesario definir qué se entiende por grano grueso, medio y fino. El grueso es el que corresponde al tamaño máximo que se usa en cerámica estructural. La Tabla 38 muestra estas proporciones.

Tabla 38. Distribución de tamaño de grano para alta y baja porosidad.

Tamaño	Mínima	Porosidad media	Alta	Máxima densificación
% Finos	30%	25%	20%	28%
% Medios	40%	35%	30%	42%
% Gruesos	30%	40%	50%	30%
TOTAL	100%	100%	100%	100%

En el caso de usar una composición binaria, las proporciones más o menos

equivalentes para una mínima porosidad sería: granos gruesos (D a D/10): 65%; y granos finos (D/10 a 0): 35%.

El problema es determinar qué se entiende por tipo de tamaño. La Tabla 39, y siguiendo las recomendaciones de Fuller sobre granulometría continua, muestra estos valores. Para ello sí que hay que determinar cuál es el tamaño de partícula máximo que, para la industria ladrillera, se acepta como 4 mm.

Tabla 39. Tamaño y distribución granulométrica.

Tamaño	Tamaño mm
Máximo D	4,0
Gruesos D a D/2	4,0 a 2,0
Medios D/2 a D/10	2,0 a 0,4
Finos D/10 a 0	0,4 a 0

4.3.3 La conformación

La mezcla dosificada y mezclada se extiende sobre una bandeja y se rocía agua pulverizada, habiendo comprobado que la cantidad no supere el 8%.

La conformación se ha llevado a cabo por prensado en una prensa capaz de llegar a los 500 kg/cm². La muestra humectada se desairea manualmente, y se introduce en el molde de la prensa que se muestra en la Figura 55. Las probetas fueron prensadas a una presión de 150 kg/cm².



Figura 55. Prensa usada para la conformación de las probetas.

4.3.4 El secado

El secado se ha realizado en un secador diseñado a posta de aire caliente que incida de forma directa sobre la pieza acabada de prensar.

El hecho de que la probeta a secar tenga una humedad tan baja (del orden del 8%) implica que el secado entra directamente en la llamada 2ª etapa o fase de secado. Es decir, no hace falta tomar precauciones para el secado de cara a la aparición de grietas o fisuras. De hecho, ninguna probeta presento ningún tipo de grieta.

Las condiciones de secado, desde el primer momento, fueron:

- Temperatura del aire: 75°C.
- Velocidad del aire: 5 m/s.

La humedad a la salida oscilaba del 1% al 2,5%.

4.3.5. La cocción

La cocción se llevó a cabo en un horno eléctrico (ver Figura 56).



Figura 56. Horno para cocer las probetas.

Los parámetros habituales de cocción fueron:

- 70 minutos hasta alcanzar 350°C (5 °C/min).
- 15 minutos de estabilización a esta temperatura.
- 137 minutos hasta alcanzar 1.075°C (5,3 °C/min).
- 120 minutos de estabilización a esta temperatura.
- Se apaga el horno (enfriamiento lento).

La justificación de esta curva es la siguiente:

- Se parte de la base que hasta 350°C se desgasifica muy poca materia orgánica.
- La rampa de subida hasta la temperatura de cocción, 1.075°C, se hace rápidamente (5,3 °C/min) de manera que la desgasificación completa se lleve a cabo cuando la temperatura del horno sea elevada. De esta manera se garantiza su combustión en el interior del horno, y los gases sin quemar no son emitidos al exterior. Para comparar el término “velocidad de calentamiento rápida” usada en el laboratorio es preciso decir que, industrialmente, la velocidad de calentamiento oscila de 1 a 1,6 °C/min.

4.4 ANÁLISIS DE LAS PROBETAS OBTENIDAS

En este apartado se exponen los principales resultados de las probetas realizadas.

La composición de las mismas se refleja en la Tabla 40.

Tabla 40. Composición de las probetas.

Probeta	Arcilla	Ceniza olivo	Ceniza cascarilla	Ceniza volante	CSR (fibra)
L1	100%				
L2	80%			20%	
L3	90%				10%
L4	70%			20%	10%
L5	60%			30%	10%
L6	90%	10%			
L7	80%	20%			
L8	90%		10%		
L9	80%		20%		
L10	50%	30%	20%		
L11	70%	5%	5%	15%	5%
L12	60%	10%	5%	15%	10%
L13	60%	5%	10%	20%	5%
L14	50%	8%	12%	23%	7%
L15	58%	5%	7%	25%	5%
L16	55%	7%	10%	23%	5%

La probeta L1 es la de referencia, con arcilla sola.

Las composiciones desde la L2 hasta la L10 son composiciones binarias, además claro está de la arcilla, que se hicieron para estimar la incidencia de los nutrientes tecnológicos sobre la arcilla.

Las probetas representativas son las de la serie L11 a L16, ya que se trata de composiciones cuaternarias.

Las figuras siguientes muestran el aspecto de las probetas:



Figura 57. Aspecto de las probetas L1 a L5.



Figura 58. Aspecto de las probetas L1, L6, L7 y L8.



Figura 59. Aspecto de las probetas L9, L10, L11 y L12.



Figura 60. Aspecto de las probetas L13, L14, L15 y L16.

4.4.1 Limitaciones de los componentes

Las primeras series sirvieron para descubrir las limitaciones por diversos motivos.

Limitación por color:

La cantidad de cada nutriente queda limitada por la intensidad del color y la aparición de picos y manchas. La Tabla 41 muestra los límites recomendados.

Tabla 41. Limitaciones de los nutrientes en la formulación de la pasta.

COLOR y TEXTURA	
Observaciones	Recomendad
La ceniza de fondo de quema de olivo da color amarillento (en más del 10%)	Max: 7%
La cascarilla de arroz no altera el color rojo	Aprox 10/15%
El CSR fífra: contiene muchos impropios	Max 5%
Las cenizas volantes pueden superar el 20%	Max 25%
Las cenizas volantes hacen palidecer el color	
La fibra hace aparecer picos blancos debido a impropios	

Limitación de materia orgánica

Las pruebas han determinado que la máxima cantidad de materia orgánica admisible es la indicada en la Tabla 42.

Tabla 42. Cantidades de materia orgánica en las muestras.

LIMITACIÓN POR MATERIA ORGÁNICA	
Composición	MO
L11	7%
L12	13%
L13	8%
L14	6%
L15	7%
L16	8%

A partir de estas dos últimas tablas se establece la composición L13 como la idónea. La justificación de esta composición se expone en el capítulo de conclusiones pero tiene que ver con:

- La resistencia mecánica.
- La conductividad térmica.
- La densidad aparente.

4.4.2 Contracción, absorción de agua y densidad aparente

La Tabla 43 muestra los resultados llevados a cabo en las probetas tomando como punto de partida la muestra de arcilla sola L1.

Los ensayos que se han llevado a cabo para determinar estos parámetros, comunes en toda la industria cerámica, han sido:

- **La absorción de agua:** Las probetas cocidas y secas, se pesan y se sumergen en agua durante 24 horas. Pasado este tiempo se extraen del agua y se vuelven a pesar. La diferencia de peso dividido por el peso inicial y expresado en porcentaje es la absorción de agua. Su significado cerámico tiene que ver con la cuantificación (indirecta) de la porosidad abierta y el diámetro de poro. En general, todos los valores inferiores al 30% se pueden considerar como normales para el mundo de la ladrillería.
- **La contracción:** Se entiende por ello la variación lineal de dimensiones entre la pieza en seco y después de cocer. Para ello se toma la dimensión de la pieza en seco y después en cocido. La diferencia de longitudes entre el cocido y el seco, dividido por la dimensión en cocido y expresado en porcentaje, es la contracción lineal. La valoración cerámica es la siguiente. Cuanto mayor

contracción, más elevado es el riesgo de que los ladrillos tengan dimensiones (calibres) diferentes. Los valores del 0% de contracción se pueden considerar excelentes (los valores negativos indican que ha habido una ligera expansión, seguramente debido a la presencia de compuestos de calcio).

- **La densidad aparente:** Se ha determinado en base a tomar el peso en cocido y dividir por su volumen. En cerámica estructural son normales densidades aparentes entre 1.700 y 2.200 kg/m³. Densidades más bajas evidencian una menor conductividad térmica y un peso inferior en el transporte.

Tabla 43. Densidad aparente, contracción y absorción de agua.

Composición	kg/m ³	Contracc	Absor H ₂ O %
L1	2.108	3,2%	4,6%
L11	1.609	0,0%	22,4%
L12	1.304	-0,2%	31,3%
L13	1.464	0,3%	28,9%
L14	1.259	-0,8%	37,0%
L15	1.228	0,0%	25,3%
L16	1.464	0,3%	33,7%

La Figura 61 relaciona la cantidad de materia orgánica (Tabla 42) con la absorción de agua. De acuerdo con el gráfico, las composiciones L11, L13 y L16 son las más adecuadas.

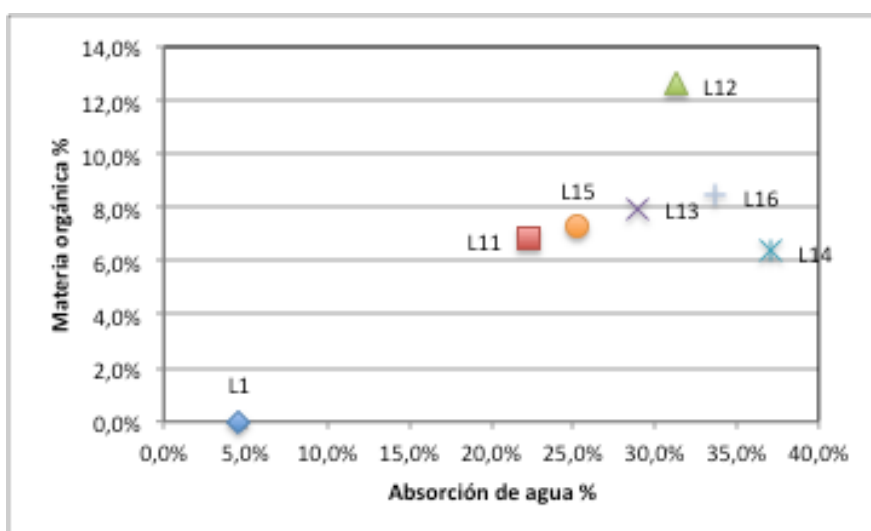


Figura 61. Relación entre la absorción de agua y la cantidad de materia orgánica.

La Figura 62 relaciona la cantidad de materia orgánica con la densidad aparente.

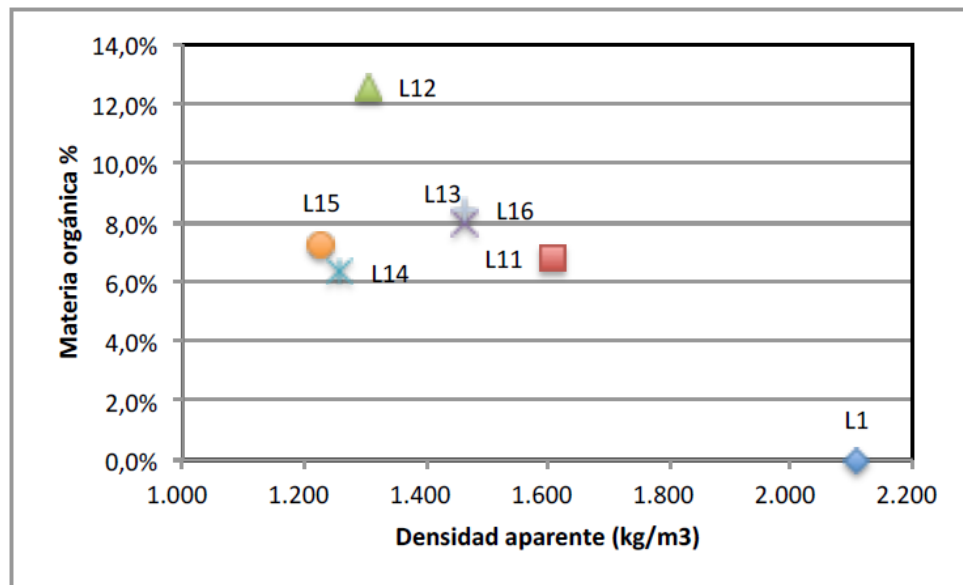


Figura 62. Relación entre la densidad aparente y la cantidad de materia orgánica.

De acuerdo con el gráfico de la Figura 62, las composiciones L11, L13 y L16 son las que más se adecuan.

4.4.3 Densidad aparente y conductividad térmica

La conductividad térmica es uno de las propiedades más importantes perseguidas en la parte experimental de esta Tesis ya que constituye el parámetro fundamental para evaluar su comportamiento en servicio, es decir la sostenibilidad energética del material fabricado.

La conductividad térmica se ha determinado experimentalmente en el laboratorio de la siguiente manera:

- La baldosa se ha colocado en una plancha que se mantenía a una temperatura constante (alrededor de 200°C).
- Una vez estabilizada la temperatura de la plancha, se iban tomando temperaturas (de la cara caliente, la que está en contacto con la plancha, y de la cara externa) cada 10 minutos.
- La temperatura se tomaba a una distancia de 20 cm con un pirómetro óptico.
- Aproximadamente, al cabo de 30 minutos las temperaturas se estabilizan, pero se siguen tomando durante 2 horas, a intervalos de 10 minutos. Finalmente, para mayor seguridad, se toma la media aritmética de las medidas.
- Conociendo la temperatura del aire circundante y su velocidad, es fácil calcular el flujo de calor y el coeficiente integral de transmisión del calor (k).
- Conocido k es inmediato el cálculo de la conductividad térmica.

Se ha elegido este método ya que permite usarlo en cualquier lugar (fábrica) con un mínimo de instrumentación.

La Figura 63 muestra la correlación entre la densidad aparente (en kg/m^3) y la conductividad térmica (en $\text{W/m}\cdot\text{K}$).

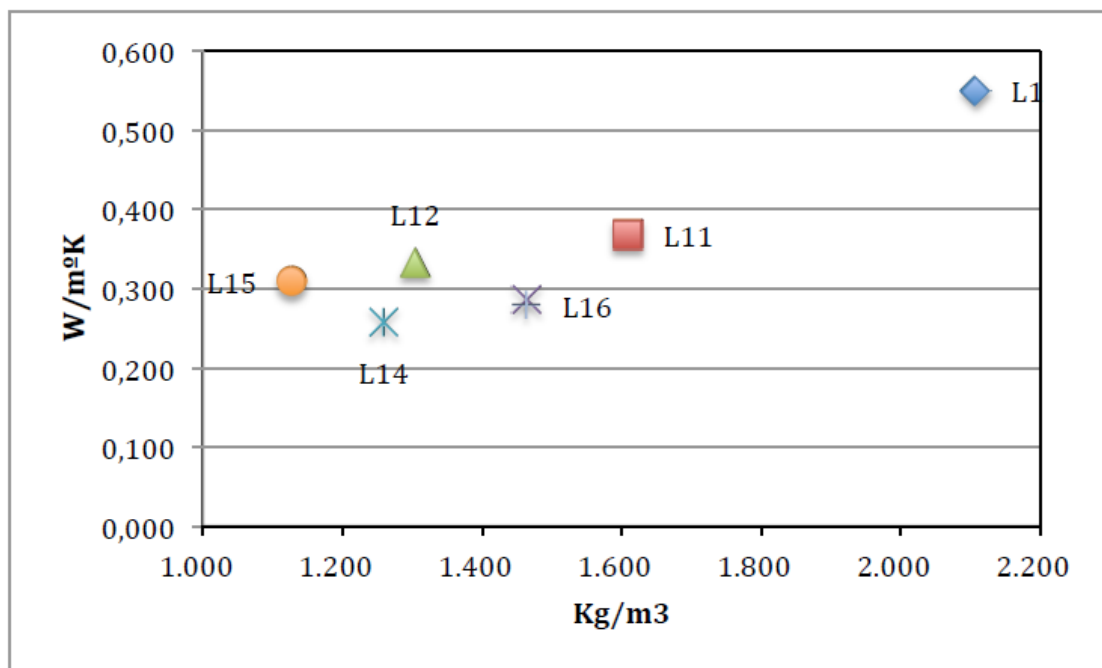


Figura 63. Relación entre la densidad aparente y la conductividad térmica.

Como se desprende del gráfico, las conductividades térmicas de las composiciones propuestas se hallan muy lejos de la del ladrillo convencional (L1), del orden de la mitad, por lo que sus efectos sobre el consumo energético en una vivienda serán muy favorables tal como exige el CTE y el RITE [47].

4.4.4 Caracterización microestructural

La visión por microscopia electrónica de la muestra denota que se trata de un cuerpo razonablemente homogéneo. Una panorámica de la caracterización microestructural de la muestra L13, se reproduce en la Figura 64.

De la imagen de la Figura 64, se destacan las siguientes particularidades:

- Se distingue perfectamente las cenizas volantes de central termoeléctrica por su forma perfectamente esférica y tamaño (de 5 a 20 micras de media).
- La parte inferior denota una estructura típica cerámica, alternando fases amorfas con recrystalizadas.
- Se observan unos “puntos” negros que corresponden a la

porosidad cerrada.

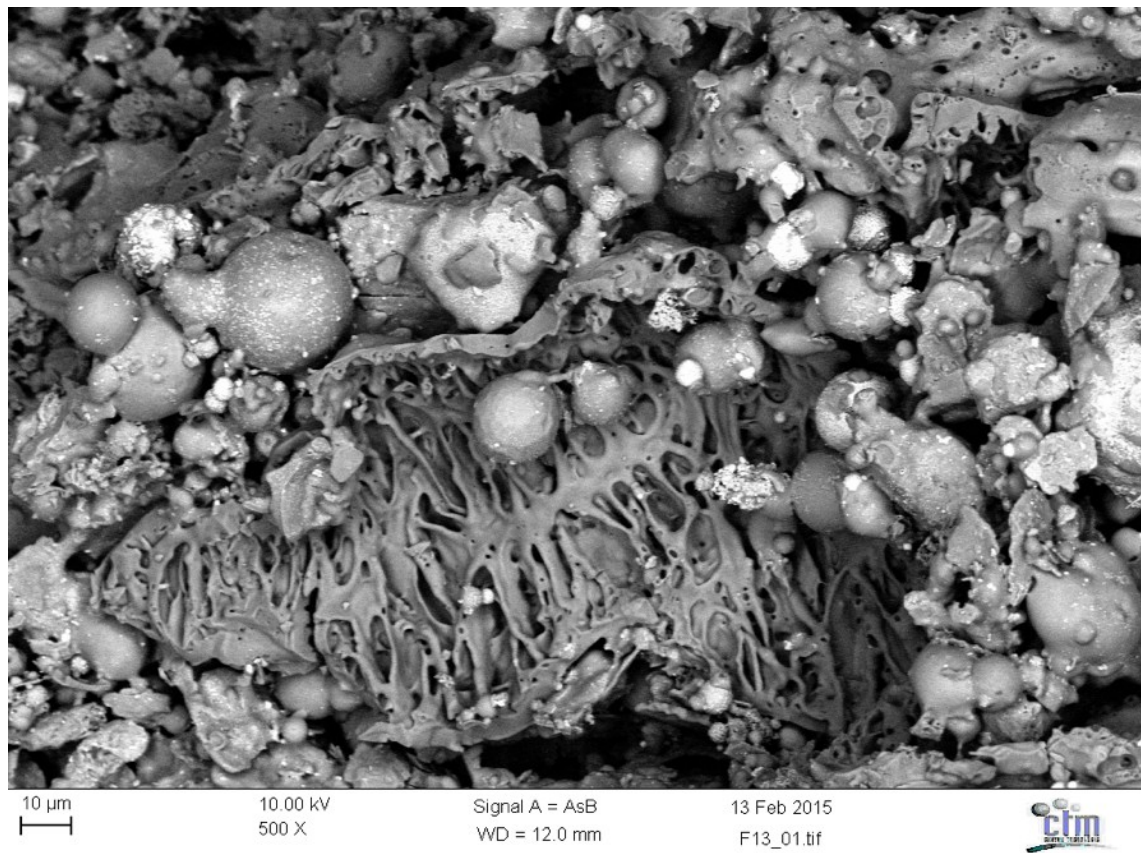


Figura 64. Vista general de la muestra L13.

A pesar de presentar una notable homogeneidad se analizaron las diversas regiones de la microfotografía anterior.

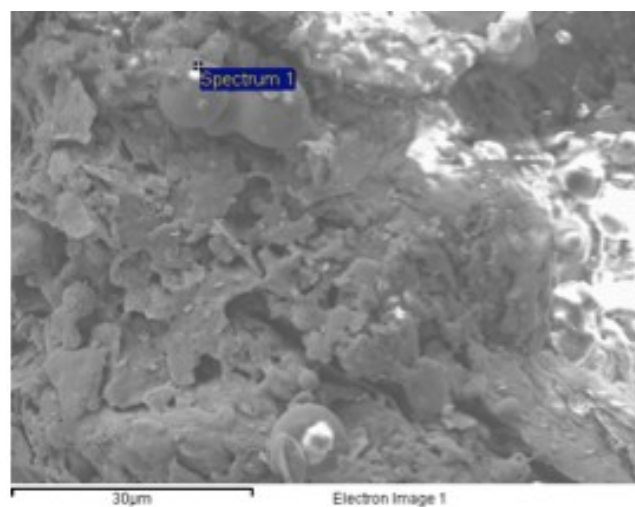


Figura 65. Detalle zona 1.

La Figura 66 muestra el análisis de elementos efectuado por el SEM sobre la

zona de referencia (la 1 en este caso).

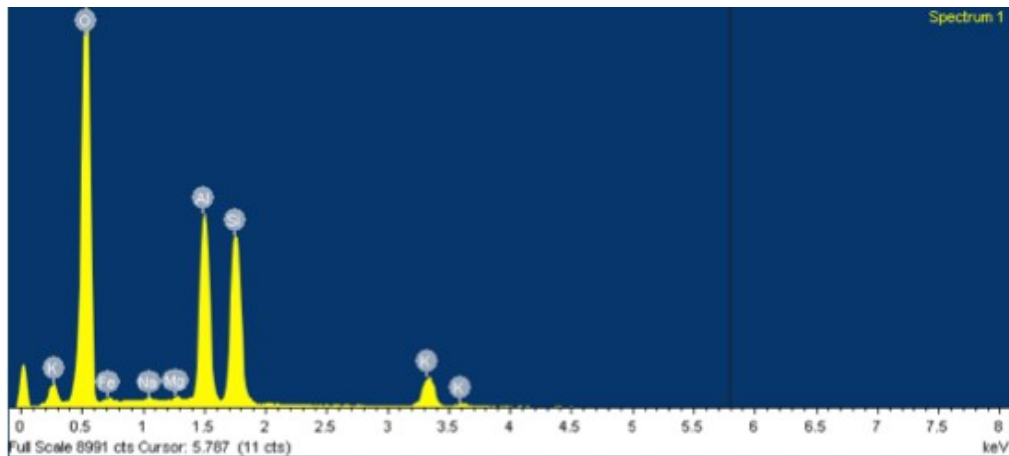


Figura 66. Análisis zona (SEM) 1.

La Tabla 44 reproduce el resultado efectuado por el SEM. El análisis muestra que el punto en cuestión corresponde a una ceniza volante atacada superficialmente por un vidrio rico en potasio y hierro. A la derecha de la tabla se ha añadido el análisis elemental de la ceniza volante de la central termoeléctrica para su comparación.

En todas las tablas que siguen se supone que todos los metales se oxidan (por ello se expresan en forma de óxidos) y para averiguar los porcentajes finales, no se tienen en cuenta O, Au y Pd (estos últimos metales de metalización).

Tabla 44. Análisis de óxidos zona 1.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido	CV
Si	18,15	SiO ₂	38,21	46,58%	47,50%
Al	15,39	Al ₂ O ₃	29,07	35,44%	24,60%
Fe	2,88	Fe ₂ O ₃	4,54	5,53%	18,60%
Ca	0	CaO	0,00	0,00%	3,50%
Mg	0,27	MgO	0,45	0,55%	1,00%
Na	0,16	Na ₂ O	0,22	0,26%	0,40%
K	7,93	K ₂ O	9,55	11,64%	2,50%
O	55,23				
Otros					1,90%
Total	100,01		82,03	100,00%	100,00%

Este análisis denota que esta partícula de ceniza volante de central termoeléctrica ha sido atacada superficialmente por el vidrio formado por medio de los componentes de la mezcla de otras cenizas que contiene potasio y, sobre todo, hierro.

La Figura 67 muestra una vista de la muestra L13 donde las cenizas volantes de centrales termoeléctricas comienzan a estar recubiertas por vidrio y se integran realmente a la matriz cerámica (ver análisis zona 3). Esta zona representa una estructura cerámica convencional.

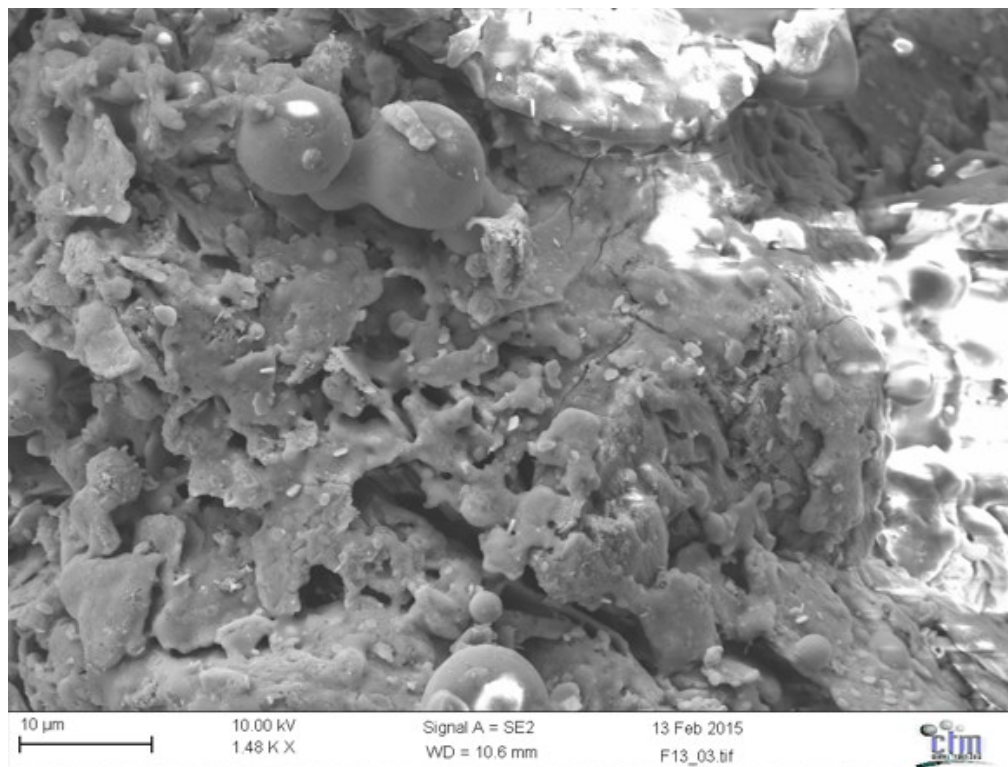


Figura 67. Integración de las CV a la matriz cerámica.

En esta parte se analizaron tres zonas (3 y 4) que se describen seguidamente.

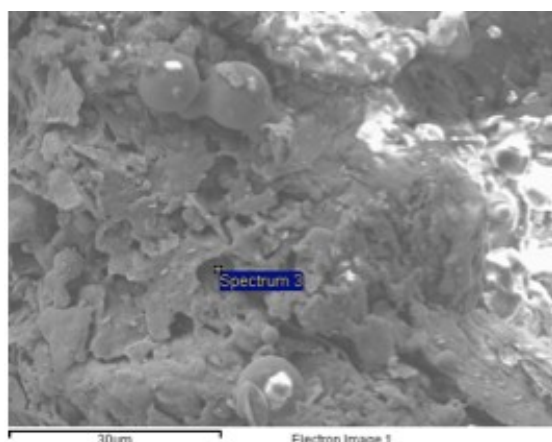


Figura 68. Detalle zona 3.

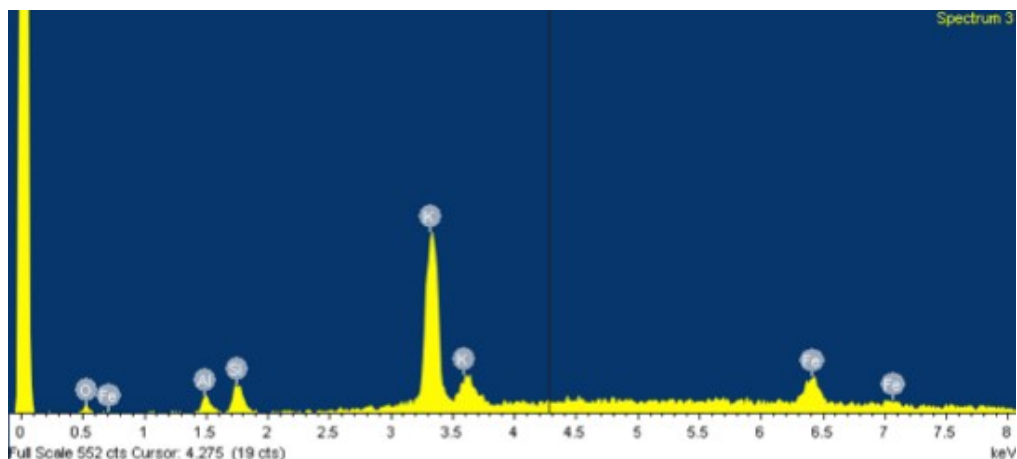


Figura 69. Análisis (SEM) zona 3.

La Tabla 45 reproduce el resultado efectuado por el SEM. El análisis muestra que se trata de una ceniza volante atacada superficialmente por un vidrio muy rico en potasio, como podría ser el caso de la ceniza de fondo procedente de la quema de poda del olivo.

Tabla 45. Análisis de óxidos zona 3.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido	C Olivo
Si	4,96	SiO ₂	10,44	8,67%	17,80%
Al	2,19	Al ₂ O ₃	4,14	3,44%	2,65%
Fe	0,64	Fe ₂ O ₃	1,01	0,84%	1,42%
Ca	0	CaO	0,00	0,00%	18,44%
Mg	0	MgO	0,00	0,00%	2,63%
Na	0	Na ₂ O	0,00	0,00%	0,24%
K	87,02	K ₂ O	104,82	87,06%	14,01%
O	5,2				
Otros					42,80%
Total	100,01		120,41	100,00%	99,99%

Este análisis pretende caracterizar la naturaleza de lo que aparece como un “agujero negro”. Efectivamente se trata de un gran poro en cuyas paredes existe un vidrio muy fundente rico en potasio. La Figura 70 analiza una zona (partícula) cuyas características son bien diferentes a las de su entorno.

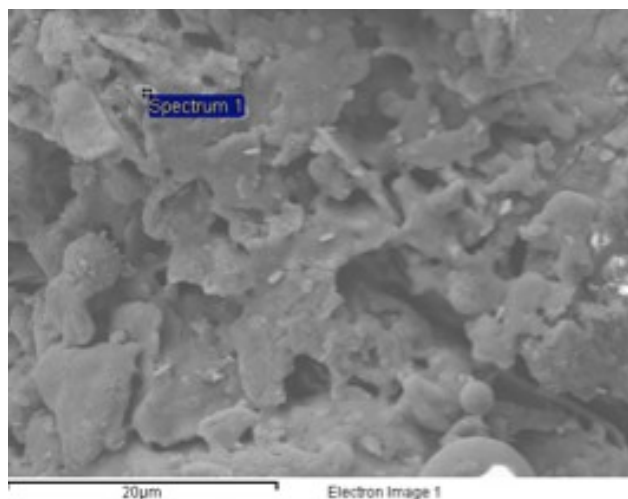


Figura 70. Detalle zona 4.

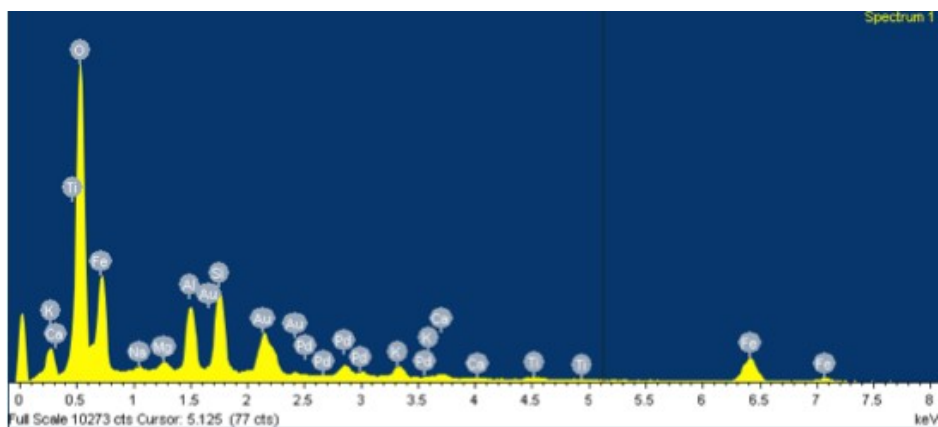


Figura 71. Análisis (SEM) zona 4.

La Tabla 46 presenta el resultado efectuado por el SEM. El análisis muestra que se trata de un cristal muy rico en hierro rodeado por un vidrio convencional.

Tabla 46. Análisis de óxidos zona 4.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido
Si	5,59	SiO ₂	11,77	12,81%
Al	3,95	Al ₂ O ₃	7,46	8,12%
Fe	42,28	Fe ₂ O ₃	66,61	72,50%
Ca	1,02	CaO	1,43	1,55%
Mg	0,48	MgO	0,80	0,87%
Na	0,27	Na ₂ O	0,36	0,40%
K	1,91	K ₂ O	2,30	2,50%
Ti	0,69	TiO ₂	1,15	1,25%
O	27,01			
Total	83,2		91,88	100,00%

La micrografía siguiente (Figura 72), corresponde a otro punto singular donde los elementos más importantes son Fe y K.

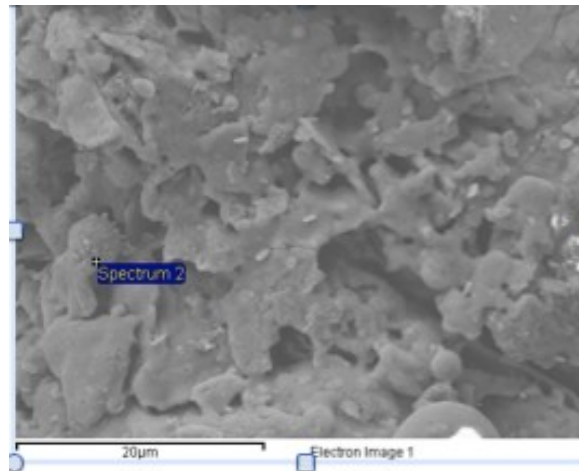


Figura 72. Detalle zona 5.

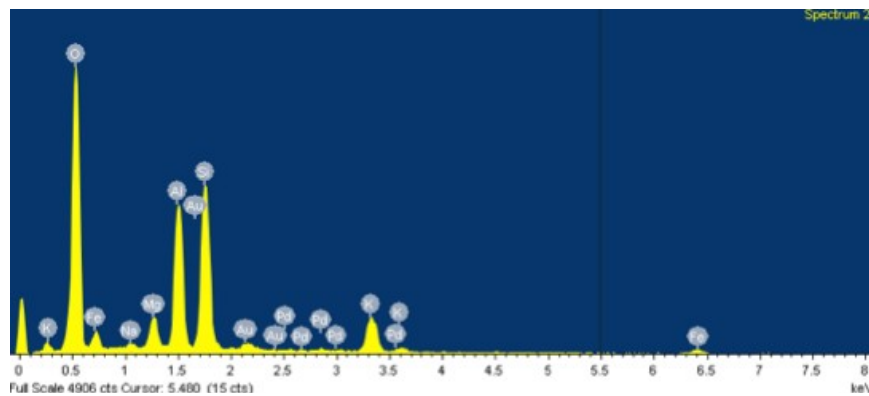


Figura 73. Análisis (SEM) zona 5.

La parte analizada corresponde a una formación cerámica (de naturaleza, básicamente, vítrea) donde los principales óxidos fundentes son el Fe y el K.

Tabla 47. Análisis de óxidos zona 5.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido
Si	17,27	SiO ₂	36,36	38,05%
Al	12,33	Al ₂ O ₃	23,29	24,37%
Fe	12,64	Fe ₂ O ₃	19,91	20,84%
Ca	0	CaO	0,00	0,00%
Mg	2,44	MgO	4,05	4,23%
Na	0,4	Na ₂ O	0,54	0,56%
K	9,47	K ₂ O	11,41	11,94%
Ti	0	TiO ₂	0,00	0,00%
O	41,07			
Total	95,62		95,55	100,00%

La micrografía de la Figura 74 muestra, en general, el proceso de integración de las cenizas volantes de centrales termoeléctricas a la matriz cerámica (la zona 5 antes descrita, pertenece a esta vista).

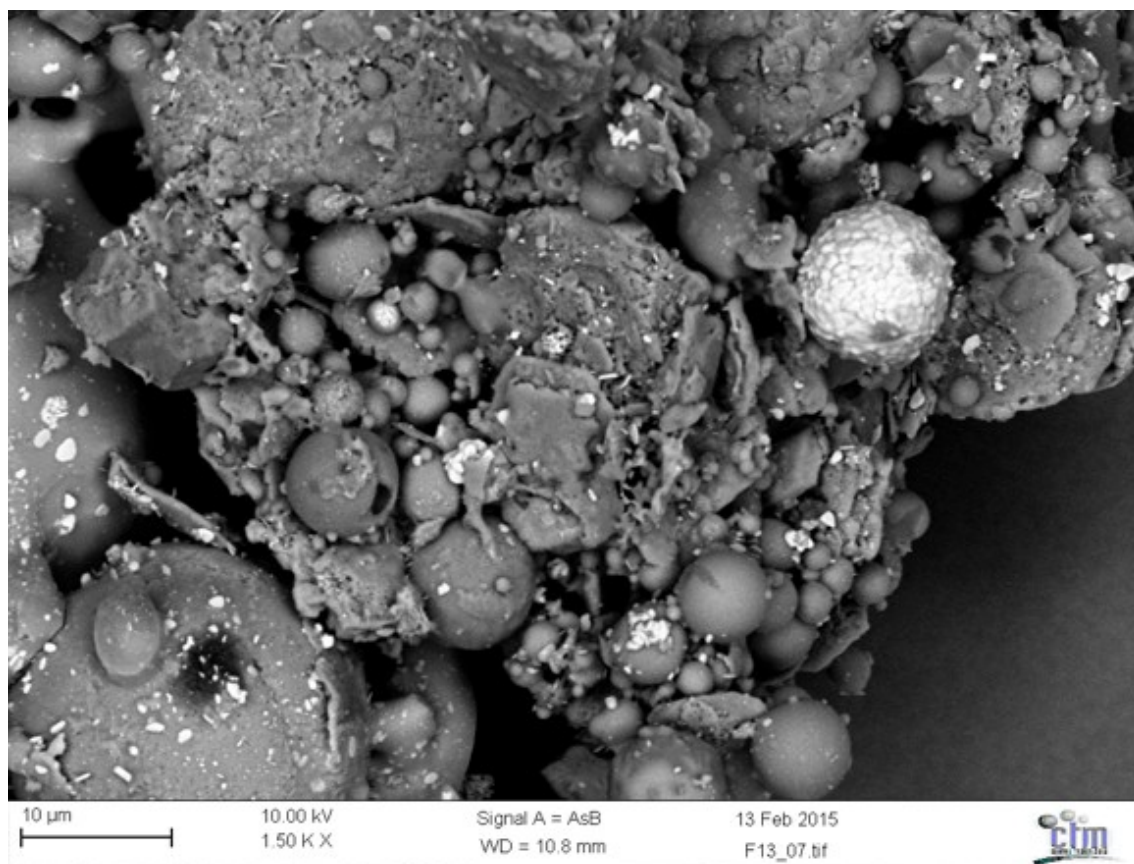


Figura 74. Fases de ataque de la fase amorfa a las CV.

De la foto de la Figura 74, se analiza la zona (la 8), ya que parece ser una ceniza volante atacada por un vidrio. En este caso parece no haber dudas ya que hay mucho Ca y P que, de acuerdo con los análisis químicos, sólo puede proceder de la ceniza de quema de poda de olivo.

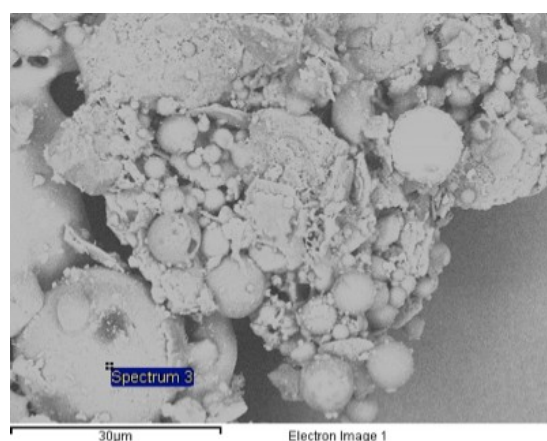


Figura 75. Detalle zona 8.

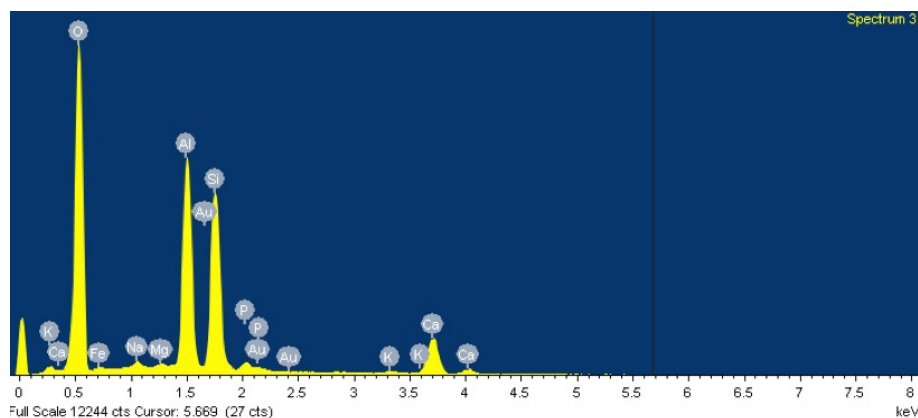


Figura 76. Análisis (SEM) zona 8.

La Tabla 48 reproduce el resultado efectuado por el SEM. El análisis muestra que se trata de un vidrio, esta vez cálcico, que se ha depositado sobre una ceniza volante. Obsérvese que guarda también cierta analogía con las cenizas de fondo de la quema de la poda de olivo.

Tabla 48. Análisis de óxidos zona 8.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido	C Olivo
Si	18,04	SiO ₂	37,98	40,98%	17,80%
Al	16,3	Al ₂ O ₃	30,79	33,22%	2,65%
Fe	2,34	Fe ₂ O ₃	3,69	3,98%	1,42%
Ca	11,54	CaO	16,14	17,42%	18,44%
Mg	0,22	MgO	0,36	0,39%	2,63%
Na	0,47	Na ₂ O	0,63	0,68%	0,24%
K	0,45	K ₂ O	0,54	0,58%	14,01%
P	1,11	P ₂ O ₅	2,54	2,74%	3,70%
O	48,23				
Otros					39,00%
Total	98,7		92,68	100,00%	99,89%

Seguidamente se lleva a cabo una inspección en una parte, Figura 77, que se parece mucho a la típica microestructura de una cerámica estructural.

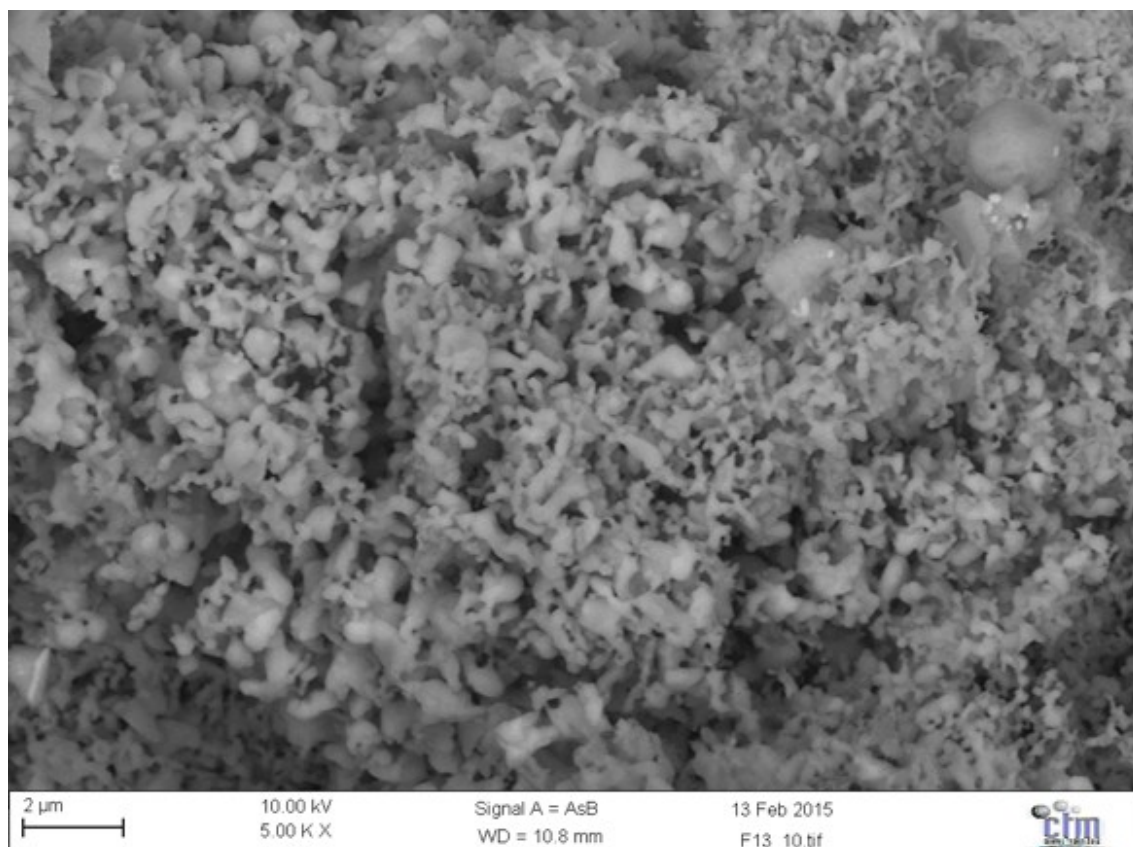


Figura 77. Fases cristalinas.

Dentro de la textura representada en la foto de la Figura 77 se observa el detalle de la zona 11 en la Figura 78.

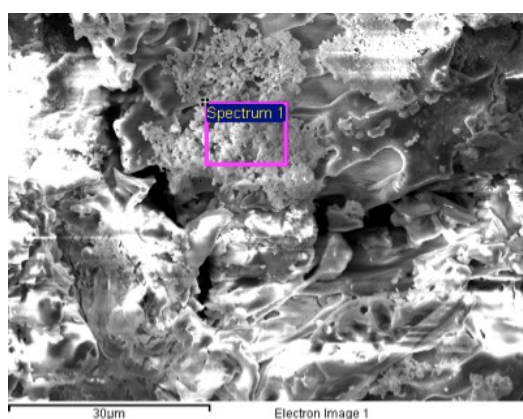


Figura 78. Detalle de bordes de poro (zona 11).

La Figura 79 corresponde al análisis de los bordes de un poro. Si el poro se ha originado como resultado de la desaparición de materia orgánica, es lógico que retenga algo de C. Por la cantidad de Ca y P no hay duda de la intervención de la ceniza de fondo de la quema de la poda de olivo.

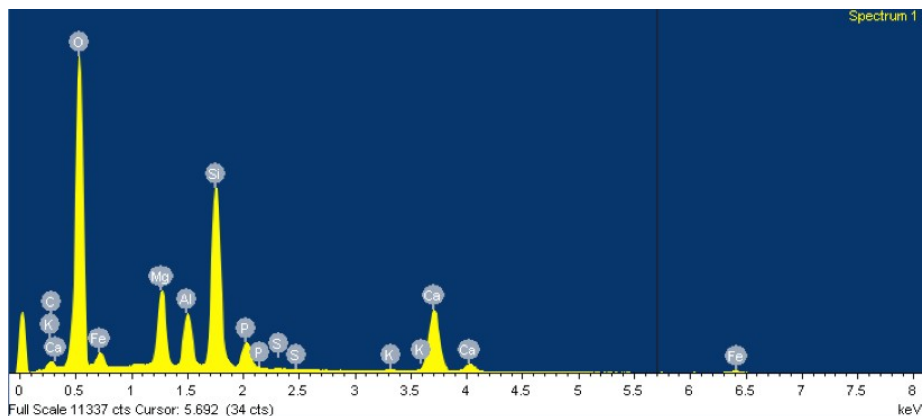


Figura 79. Análisis (SEM) zona 11.

La Tabla 49 reproduce el resultado efectuado por el SEM. El análisis muestra que se trata de una formación normal pero con gran presencia de Ca y P. No obstante lo más sobresaliente es la presencia de C en los bordes del poro.

Tabla 49. Análisis de óxidos zona 11.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido
Si	15,62	SiO ₂	32,88	34,11%
Al	3,75	Al ₂ O ₃	7,08	7,35%
Fe	9,63	Fe ₂ O ₃	15,17	15,74%
Ca	17,05	CaO	23,85	24,74%
Mg	5,35	MgO	8,87	9,20%
Na	0	Na ₂ O	0,00	0,00%
K	0,29	K ₂ O	0,35	0,36%
P	3,26	P ₂ O ₅	7,47	7,75%
C	0,72	C	0,72	0,75%
O	44,12			
Total	99,79		96,40	100,00%

Seguidamente, como muestra la Figura 80, se estudia una parte de la muestra L13, que parece, enteramente vítrea. Esta parte se juzga interesante para estudiar el papel que juega la sílice amorfa procedente de la ceniza de fondo procedente de la quema de la cascarilla de arroz.

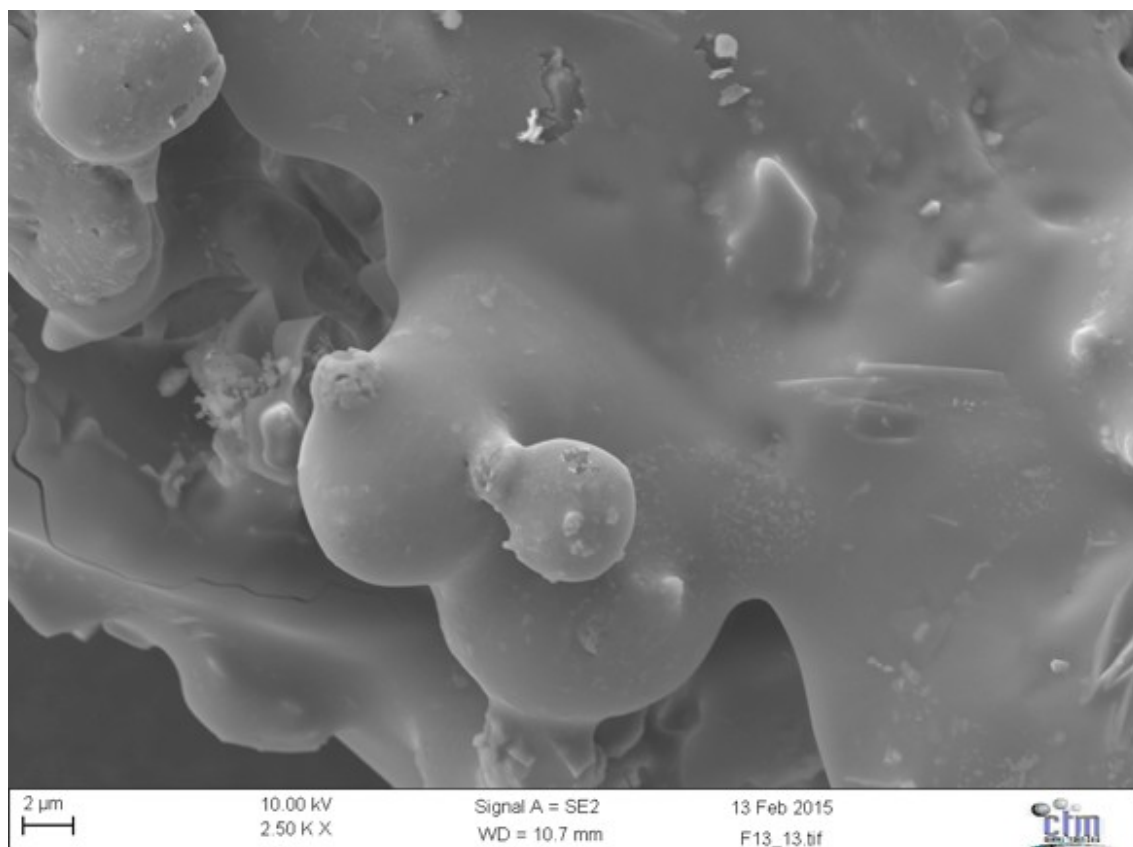


Figura 80. Forma de las zonas vítreas.

En contraste con la Figura 77, la Figura 80 reproduce una parte donde predomina la fase vítrea. Para confirmarlo se ha detallado la zona 14.

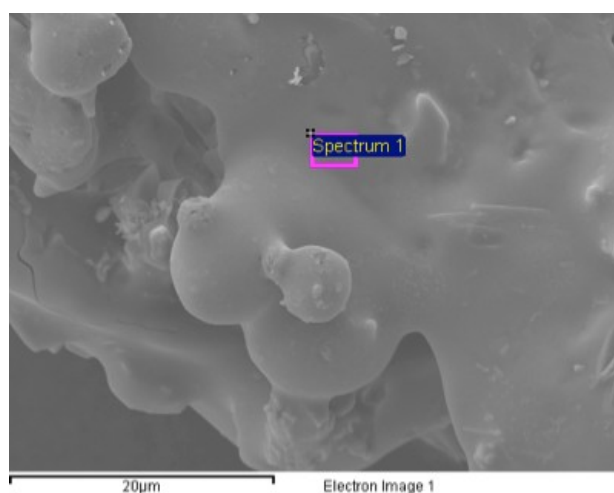


Figura 81. Detalle de la zona vítrea (zona 14).

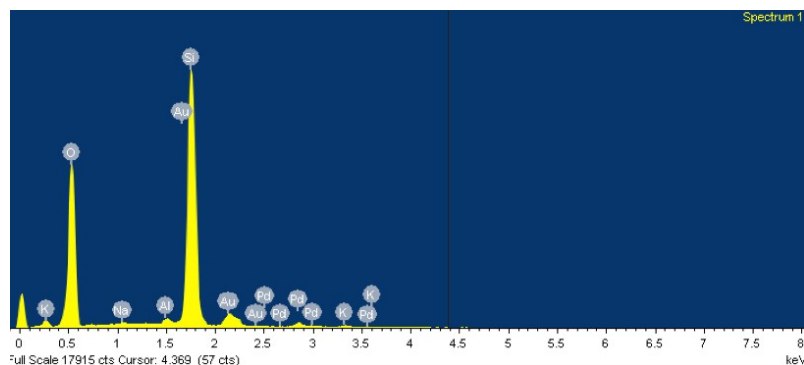


Figura 82. Análisis (SEM) zona 14.

La Tabla 50 reproduce el resultado efectuado por el SEM. El análisis aporta una conclusión importante sobre la sílice amorfa adicionada a partir de la ceniza de la cascarilla de arroz. Para mayor información a la derecha de la tabla se ha añadido la composición química de la ceniza de fondo procedente de la quema de la cascarilla de arroz usada.

Tabla 50. Análisis de óxidos zona 14.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido	Casca arroz
Si	42,17	SiO ₂	88,78	97,61%	79,78%
Al	0,58	Al ₂ O ₃	1,10	1,20%	0,09%
Fe	0	Fe ₂ O ₃	0,00	0,00%	2,14%
Ca	0	CaO	0,00	0,00%	5,35%
Mg	0	MgO	0,00	0,00%	0,00%
Na	0,14	Na ₂ O	0,19	0,21%	0,05%
K	0,74	K ₂ O	0,89	0,98%	7,23%
O	41,71				
Otros	14,6				5,40%
Total	99,94		90,95	100,00%	100,04%

El análisis de la Tabla 50 muestra que la gran mayoría del vidrio se halla formado por sílice. En cerámica estructural esto es un fenómeno muy poco habitual, ya que la sílice está en forma de cuarzo y jamás alcanza el punto de fusión. No obstante, cuando la sílice es amorfa, la temperatura y la presencia de álcalis son suficientes para formar abundante vidrio.

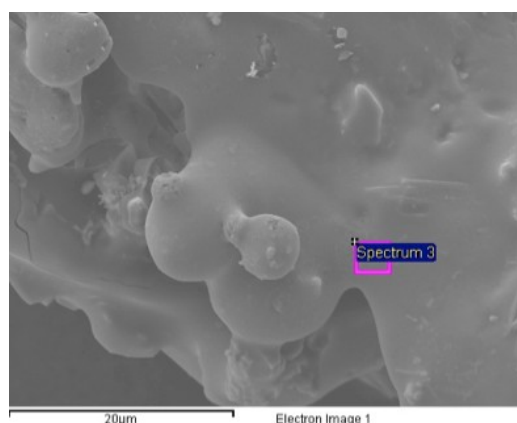


Figura 83. Detalle de la zona vítrea (zona 16).

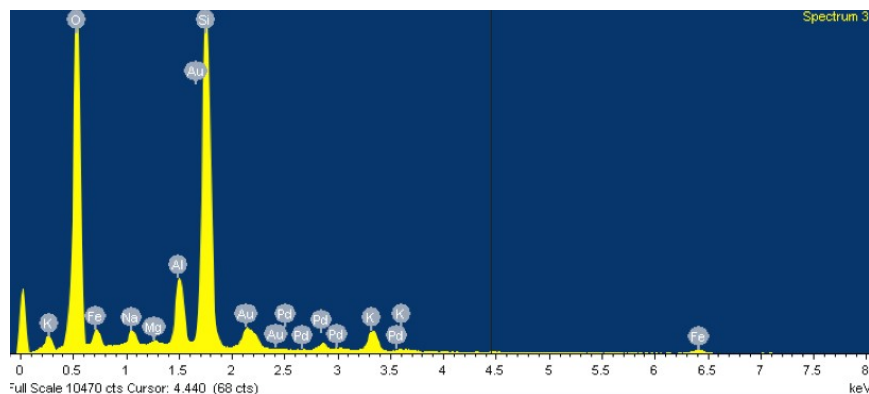


Figura 84. Análisis (SEM) zona 16.

La Tabla 51 reproduce el resultado efectuado por el SEM. Se trata de un vidrio de caracterización más normal (en comparación con el anterior, de la Tabla 50) en cerámica y con mucha mayor presencia de Fe.

Tabla 51. Análisis de óxidos zona 16.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido
Si	27,49	SiO ₂	57,87	63,82%
Al	4,47	Al ₂ O ₃	8,44	9,31%
Fe	10,81	Fe ₂ O ₃	17,03	18,78%
Ca	0	CaO	0,00	0,00%
Mg	0,26	MgO	0,43	0,48%
Na	1,05	Na ₂ O	1,42	1,56%
K	4,56	K ₂ O	5,49	6,06%
O	39,44			
Total	88,08		90,69	100,00%

Para terminar esta serie, la Figura 85 muestra el “mapping” del área estudiada donde puede verse la concentración de elementos.

En la Tabla 52 se muestra el análisis de la zona estudiada y a la derecha se ha añadido el análisis teórico de la probeta L13. En general, a excepción del SiO₂, Fe₂O₃ y K₂O, se ajusta bastante bien. En formulaciones anteriores se ha comprobado que las partes ricas en vidrio (esta no lo es) la mayoría del vidrio formado estaba formado, precisamente, por estos tres óxidos).

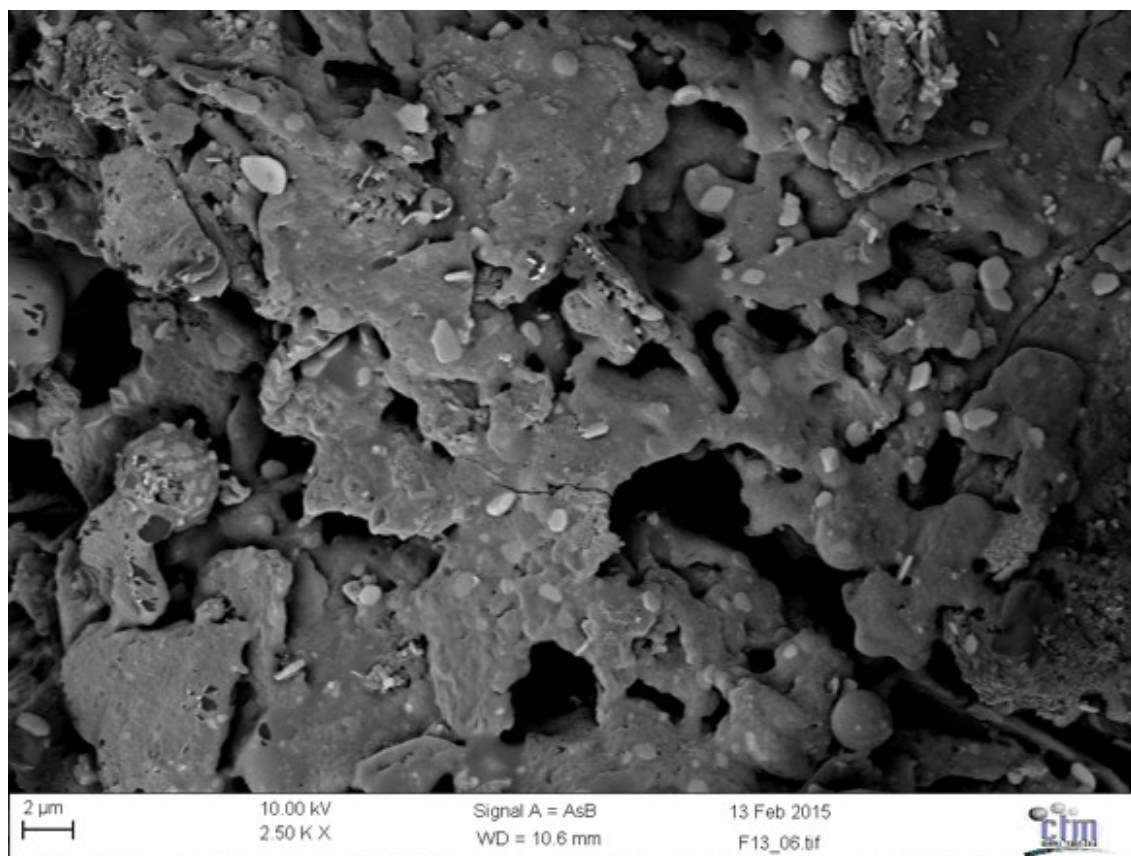


Figura 85. Zona representativa usada para llevar a cabo el “mapping”.

Tabla 52. Composición media zona cristalina.

Elemento	SEM	Óxido		% Óxido	L13
Si	17,5	SiO ₂	36,84	41,54%	58,84%
Al	9,99	Al ₂ O ₃	18,87	21,28%	15,82%
Fe	10,8	Fe ₂ O ₃	17,01	19,18%	7,74%
Ca	1,75	CaO	2,45	2,76%	3,23%
Mg	0,94	MgO	1,56	1,76%	1,51%
Na	0,53	Na ₂ O	0,71	0,81%	1,21%
K	8,9	K ₂ O	10,72	12,09%	3,73%
Ti	0,31	TiO ₂	0,52	0,58%	0,51%
O	39,18				
Otros	10,1				7,40%
Total	100,0		88,69	100,00%	99,99%

La Figura 86 muestra el “mapping” o distribución de los elementos en la parte de la Figura 85.

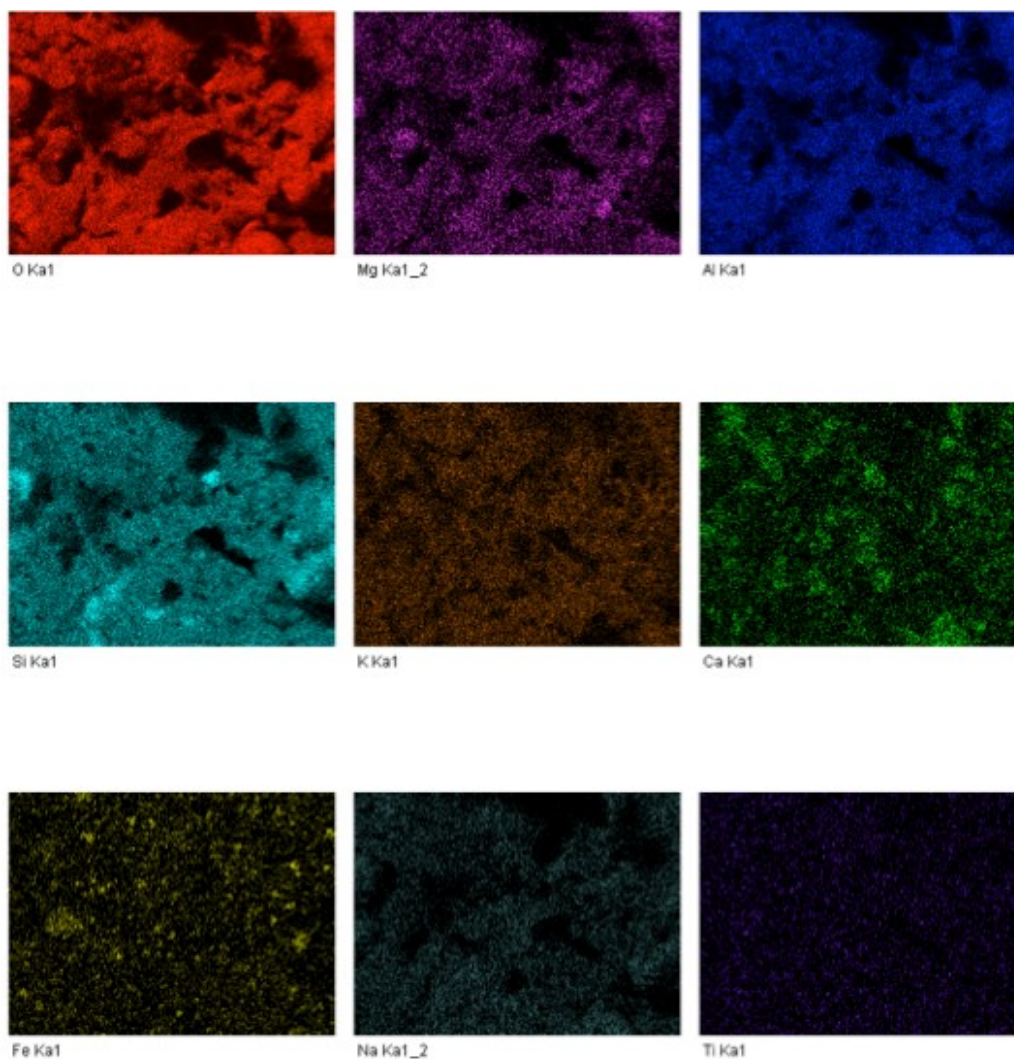


Figura 86. Distribución de los elementos.

En la Figura 86, la concentración de los 9 elementos más importantes, está en el orden siguiente (de arriba abajo y de izquierda a derecha):

- 1ª fila: O, Mg, Al
- 2ª fila: Si, K, Ca
- 3ª fila: Fe, Na, Ti

De la observación de la concentración cabe destacar lo siguiente:

- Todos los elementos, a excepción del Fe y Ca, muestran una distribución muy uniforme.
- El Fe y Ca tienen tendencia a la concentración en determinadas áreas y/o compuestos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos experimentales demuestran que las composiciones cerámicas desarrolladas son factibles industrialmente y cumplen con unas características que se pueden identificar como materiales sostenibles.

5.1 LIMITES EN LA ADICIÓN DE CADA COMPONENTE

En el apartado 4.4.1 ya se fijaron los límites de las cantidades de integrantes en función, básicamente, del contenido de materia orgánica. La Tabla 53 compara el análisis químico de una arcilla de interés cerámico con el análisis que resulta de alguna de las composiciones ensayadas.

Tabla 53. Límites de composiciones de las composiciones cerámicas.

Óxido	Arcilla	L13
SiO ₂	62,2%	58,8%
Al ₂ O ₃	17,1%	15,8%
Fe ₂ O ₃	6,1%	7,7%
CaO	0,5%	3,2%
MgO	1,7%	1,5%
Na ₂ O	1,4%	1,2%
K ₂ O	3,0%	3,7%
P ₂ O ₅	0,1%	0,3%
TiO ₂	0,9%	0,5%
Otros	0,0%	0,5%
PF	6,9%	6,6%
TOTAL	99,9%	100,0%

Como muestra la Tabla 53 las diferencias son mínimas, por tanto desde un punto de vista cerámico la composición L13, así como otras composiciones ensayadas, se comportan como una arcilla de interés cerámico.

5.2 LA HUELLA DE CARBONO DEL MATERIAL OBTENIDO

Otra consecuencia que se extrae de la fabricación de material de la construcción cerámico usando nutrientes tecnológicos que contienen materia orgánica es la disminución de la huella de carbono del producto fabricado.

Para ello se compara la emisión de CO₂ que genera un ladrillo fabricado simplemente con arcilla, como sería el caso del L1, con otro fabricado con nutrientes tecnológicos orgánicos, como el L13.

Para ello se comparan los siguientes escenarios:

- Consumo en la cocción convencional (kcal/kg de material cocido), entendiéndose como tal el hecho de usar combustible fósil, en este caso carbón, para la quema.
- Consumo en la cocción sustituyendo un 50% del carbón, en términos de energéticos, por el CSR (extraído del residuo sólido urbano).
- Ladrillo aditivado y combustible renovable.

La Tabla 54, parte de la energía embebida a través del consumo medio específico (kcal/kg) de una cocción industrial.

Tabla 54. Cálculo del CO₂ emitido en una cocción industrial.

Consumo específico medio	456	kcal/kg	0,53	kWh/kg
PCI carbón	6.440	kcal/kg	7,49	kWh/kg
Consumo de carbón	70,8	kg carbon/t arcilla		
Cantidad unitaria	3,08	kg CO2/kg carbon		
Cantidad unitaria (*)	218	kg CO2/t arcilla		
(*) Sin tener en cuenta la caliza que pueda contener la arcilla				

Para llevar a cabo el análisis comparativo se supone que las probetas son cocidas en un horno túnel cuyos principales puntos de consumo son:

- El calor de reacción que, de forma mayoritaria, consiste en la evaporación del agua de cristalización de los minerales de arcilla. Por este motivo, cuanto menos arcilla, menor será el calor consumido. Ésta es una de las ventajas de usar cenizas volantes (no tienen agua en su composición)
- El calor aportado por el nutriente. Del calor total desarrollado por la fibra (CSR) sólo podrá aprovecharse una fracción. En cualquier caso se trata de una cifra muy importante.
- Las pérdidas de calor a través de las paredes y el calor sensible del material a la salida que, a efectos del balance, se considera una constante.
- El calor sensible de los gases de escape (chimenea) que, a efectos del balance térmico, se considera constante.
- El calor de calentamiento. Es la partida más importante y depende de la temperatura máxima de cocción.

La Tabla 55 señala los parámetros para calcular el consumo específico en la cocción de los materiales. En la tabla se estima que tan sólo se aprovecha un 40% de la materia orgánica que se introduce en la composición. Uno de los objetivos de esta Tesis es intentar aprovechar toda la energía desarrollada por la materia orgánica. El calor procedente del interior del horno va penetrando desde la periferia hasta el interior de la pieza. Cuando la temperatura alcanza la materia orgánica esta comienza a desprender volátiles; más tarde, con una aportación de aire mayor, gasifica parte de la materia orgánica. El paso siguiente es la pirólisis de la materia orgánica. En cualquier caso una parte de coque queda en el interior del poro.

Tabla 55. Parámetros para establecer el balance de energía.

Parametros		
Temperatura	1.000	°C
Cantidad de MO	7,9%	
PCI de la MO	5.953	kcal/kg
Total calor aportado	473	kcal/kg ma. cocida
% Calor aprovechado	40,0%	
Calor aprovechado	189	kcal/kg ma. cocida

A medida que se va calentando la pieza se comienzan a emitir volátiles. Del total de la materia orgánica aportada, casi el 60% corresponde al CDR, que es muy rico en volátiles, de ahí que se haya estimado este valor. Por otra parte, tal y como se ha señalado en los análisis del SEM, en los bordes de los poros se encuentra C.

A partir de la tabla anterior es posible elaborar la Tabla 56 que compara el consumo específico de la cocción cerámica de un ladrillo convencional que contiene solo arcilla (L1) con el ladrillo modificado con nutrientes tecnológicos orgánicos e inorgánicos (L13).

Tabla 56. Comparación de consumos específicos en la cocción.

BALANCE ENERGÉTICO (kcal/kg material cocido)		
Probetas	L1	L13
Calor de reacción	41,4	24,8
Calor aportado por los nutrientes	0,0	-189,2
Pérdidas paredes	65,0	65,0
Calor sensible humos	110,0	110,0
Calor calentamiento	240,0	240,0
TOTAL	456,4	250,7

Uno de los objetivos iniciados en esta Tesis estriba en diseñar una curva de distribución granulométrica que contenga una gran cantidad de porosidad (aire ocluido), de manera que la conductividad térmica del material sea baja. Con ello el calor tardará más en alcanzar el núcleo del ladrillo, es decir, la emisión de volátiles se llevará a cabo a mayor temperatura y, a efectos del balance energético, el porcentaje de calor aprovechable será mayor ya que los volátiles actuarán como combustible.

En cualquier caso, en teoría, existe una disminución del consumo específico de casi el 50%, que por una parte proviene de la menor necesidad de energía en el calor de reacción, básicamente endotérmica, porque esta ha sido sustituida por nutrientes que resulta una reacción endotérmica.

En estas circunstancias, la Tabla 57 calcula la emisión de CO₂ teniendo en

cuenta el consumo específico anterior.

Tabla 57. Cálculo del CO₂ emitido en una cocción industrial con ladrillos que contienen nutrientes.

Consumo específico estimado	250,7	kcal/kg	0,29	kWh/kg
PCI carbón	6.440	kcal/kg	7,49	kWh/kg
Consumo de carbón	38,9	kg carbon/t arcilla		
Cantidad unitaria	1,69	kg CO ₂ /kg carbón		
Cantidad unitaria (*)	120	kg CO ₂ /t arcilla		
(*) Sin tener en cuenta la caliza que pueda contener la arcilla				

En comparación con la Tabla 54, se observa que la disminución de CO₂ es considerable (casi la mitad).

5.2.1 La aportación de energía

Este apartado se refiere a la situación anterior, cálculo del consumo específico, en la hipótesis de que el 50% del combustible sea renovable, es decir calcular la nueva emisión de CO₂ distinguiendo entre el CO₂ de origen fósil y el neutro que procede de los nutrientes tecnológicos empleados como combustibles.

La Tabla 58 muestra el resultado de la emisión de CO₂ en el caso de sustituir un 50% de combustible fósil por el CSR-fibra.

Tabla 58. CO₂ emitido en una cocción industrial con ladrillos que contienen nutrientes y emplea un 50% de combustible alternativo.

Consumo especifico estimado (L13)	250,7	kcal/kg	0,29	kWh/kg
PCI carbón	6.440	kcal/kg	7,49	kWh/kg
PCI del CSR-fibra	3.669	kcal/kg	4,27	kWh/kg
Consumo de carbón (50%)	19,5	kg carbón/t arcilla		
Cantidad unitaria	0,85	kg CO ₂ /kg carbón		
Cantidad unitaria (*)	60	kg CO ₂ /t arcilla		
(*) Sin tener en cuenta la caliza que pueda contener la arcilla				

Finalmente la Tabla 59 resume las diversas alternativas energéticas según el destino de los nutrientes.

Tabla 59. Escenarios de CO₂ emitido según la función del nutriente.

Consumo específico	456	kcal/kg	0,53	kWh/kg
Mezcla de combustible	100% comb fósil	50% comb renovable		
Ladrillo convencional (L1)	218	109	kg CO ₂ /t arcilla	
Consumo específico con nutriente	251	kcal/kg	0,29	kWh/kg
Mezcla de combustible	100% comb fósil	50% comb renovable		
Ladrillo aligerado (L13)	120	60	kg CO ₂ /t arcilla	

Es importante resaltar que:

- Usando nutrientes en la formulación de la pasta cerámica la emisión de CO₂ se reduce en 3,6 veces.
- También es conveniente explorar las posibilidades de añadir más CSR- fibra como combustible, ya que la emisión de CO₂ se reduce proporcionalmente.

La Tabla 60 hace la distinción entre el CO₂ de origen fósil y el CO₂ neutro procedente de las diversas biomásas empleadas.

Tabla 60. Cuantificación del CO₂ fósil y neutro.

TIPO DE LADRILLO Y COMBUSTIBLE	CO ₂ fósil	CO ₂ neutro	Total CO ₂
	kg CO ₂ /t arcilla	kg CO ₂ /t arcilla	kg CO ₂ /t arcilla
Ladrillo convencional (L1) + cocción 100%	218	0	218
Ladrillo convencional (L1) + cocción 50% carbón	109	106	215
Ladrillo aligerado (L13) + cocción 100% carbón	120	199	319
Ladrillo aligerado (L13) + cocción 100% carbón	60	305	365

Obsérvese que a medida que el CO₂ de origen fósil se va reduciendo se va incrementando la generación de CO₂ neutro. El resultado final es que la cantidad total de CO₂ se incrementa.

Este parámetro es interesante ya que aumenta la cantidad de CO₂ en los gases de combustión, lo que los hace más radiativos, es decir, mejora la tasa de transmisión de calor de los gases de combustión.

5.3 APLICACIÓN DE LA SOSTENIBILIDAD A LA EDIFICACIÓN

Para demostrar la sostenibilidad del material fabricado en servicio, una vez forma parte de la pared de una vivienda, se expone un ejemplo a partir de los datos conseguidos en esta Tesis.

Para simplificar y ejemplarizar los datos y cálculos, se va a suponer que la pared está constituida por:

- Capa exterior de revoque de mortero + ladrillo convencional (L1) + enlucido interior de yeso.
- Capa exterior de revoque de mortero + ladrillo aligerado (L13) + enlucido interior de yeso.
- Una capa exterior de hormigón + enlucido interior de yeso.

Las características técnicas de las paredes se hallan descritas en la Tabla 61 [63].

Tabla 61. Características técnicas de las paredes.

PARED "A"	Mortero	Ladrillo L1	Enlucido yeso
Espesor (m)	0,01	0,28	0,01
Conductividad (W/m ^o K)	1,40	0,55	1,05
Densidad aparente (kg/m ³)	2.400	2.108	1.600
PARED "B"	Mortero	Ladrillo L13	Enlucido yeso
Espesor (m)	0,01	0,28	0,01
Conductividad (W/m ^o K)	1,40	0,286	1,05
Densidad aparente (kg/m ³)	2.400	1.464	1.600
PARED "C"	Mortero	Hormigón	Enlucido yeso
Espesor (m)	0,01	0,28	0,01
Conductividad (W/m ^o K)	1,40	1,279	1,05
Densidad aparente (kg/m ³)	2.400	2.400	1.600

Además de estos datos, la Tabla 62 estima unas condiciones de funcionamiento según sea en régimen de verano (donde la temperatura de la cara externa de la pared puede alcanzar casi los 60°C), o de invierno, en que se procurará que la calefacción mantenga el interior a un régimen de confort.

Tabla 62. Características ambientales en invierno y verano.

VERANO		
Horas de insolación	8	h/día
Días anuales de insolación	1080	h/año
Temperatura pared	58	°C
Velocidad viento	2	m/s
INVIERNO		
Horas de no insolación	12	h/día
Días anuales de insolación	1620	h/año
Temperatura pared	2	°C
Velocidad viento	4	m/s

Con estos datos, la Tabla 63 ya puede calcular las pérdidas de calor y la acumulación de calor de acuerdo con los diseños de pared y su comportamiento en verano e invierno.

Tabla 63. Pérdidas de calor a través de las paredes y acumulación de calor.

VERANO	Pared A	Pared B	Pared C
Temperatura interior vivienda	24,1	22,3	28,0
Coeficiente integral (kcal/mh°C)	1,69	0,94	3,33
Pérdidas de calor (kcal/m2h)	64	36	127
Acumulación calor (kcal/m2)	15.817	14.596	18.480
INVIERNO	Pared A	Pared B	Pared C
Temperatura interior vivienda	20	20	20
Temperatura cara fría	3,4	2,8	4,8
Coeficiente integral (kcal/mh°C)	1,75	0,96	3,55
Pérdidas de calor (kcal/m2h)	31	17	64
Acumulación calor (kcal/m2)	2.440	2.005	3.432

Como era de esperar la configuración integrada por los ladrillos aligerados (L13) es la que se comporta mejor:

- Tanto en régimen de verano como de invierno presenta las mínimas pérdidas de calor a través de las paredes.
- Igualmente presenta una acumulación de calor mínima.

Finalmente la Tabla 64 transforma estas cifras a valores económicos (todo ello para una superficie de 100 m²), ya que la sostenibilidad también debe medirse en parámetros económicos.

Tabla 64. Coste económico de las pérdidas de calor.

Horas funcionamiento en verano	1080	h/año	
VERANO	Pared A	Pared B	Pared C
Pérdidas (kWh/año)	8.037	4.521	15.949
Coste anual (€/año)	1.417	797	2.812
Horas funcionamiento en invierno	1.620	h/año	
INVIERNO	Pared A	Pared B	Pared C
Pérdidas (kWh/año)	5.840	3.202	12.056
Coste anual (€/año)	1.030	565	2.125

La Tabla 64 pone de manifiesto dos conclusiones importantes:

- El tipo de pared que produce pérdidas menores es, tanto en caso de régimen de invierno como de verano, la pared construida con el ladrillo aligerado (L13).
- El problema de la refrigeración se acentúa en verano. De hecho en este régimen el valor económico sería todavía mayor si se valorara debidamente el peor rendimiento de los sistemas de refrigeración en comparación de los de calefacción.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes de esta Tesis se resumen en:

- Las mezclas cerámicas que contienen nutrientes tecnológicos adquieren unas prestaciones técnicas superiores por lo que hace referencia a la sostenibilidad: el ladrillo así fabricado es más ligero y tiene una conductividad térmica baja.
- La fabricación de ladrillos aligerados resulta más económica por cuanto se reduce de manera importante el consumo energético.
- La fabricación es más sostenible porque se emplean nutrientes tecnológicos en lugar de recursos naturales (arcilla y carbón).
- La fabricación es también más económica puesto que se suele cobrar por incorporar residuos, además se reduce el consumo de carbón.
- Finalmente es imprescindible hablar del comportamiento del ladrillo aligerado en servicio (ver apartado anterior).

Por lo que hace referencia a las conclusiones específicas, especialmente derivadas del análisis microestructural, las conclusiones más relevantes son:

- El caso de usar arcilla y cenizas volantes de centrales termoeléctricas, sería preciso trabajar a una temperatura superior a 1.100°C. O bien usar una arcilla con una temperatura de ceramización más baja de la usada en esta Tesis.
- Para paliar el problema anterior (desde el punto de vista energético no conviene trabajar a alta temperatura) se pueden usar nutrientes tecnológicos, como los empleados en esta Tesis.
- La aportación de la sílice amorfa de las cenizas de fondo procedentes de la quema de la cascarilla de arroz, parece que juegan un papel muy favorable ya que forman un vidrio que ayuda a aglutinar toda la masa cerámica.

6.1 FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

Esta Tesis abre diversas líneas de futura investigación y desarrollo, entre las cuales serían destacables:

- La diferencia entre la adición de nutrientes tecnológicos que se hallen casi exentos de volátiles, como sería el caso de las cenizas de combustión, con respecto a las materias orgánicas que no han tenido una previa historia térmica.
- Estudiar cómo evoluciona el coeficiente de conductividad térmica de un material cerámico en función de la variación de la distribución granulométrica de la arcilla.

Puesto que la primera parte ha sido abordada en esta Tesis, parece que la

más relevante es el trabajo de la distribución granulométrica de la arcilla en relación a su compactación.

Si la distribución granulométrica tiende a la máxima compactación, que es lo habitual en la cerámica, la conductividad térmica de la masa cerámica será elevada, circunstancia también perseguida en la tecnología cerámica. Sin embargo, cuando se añaden nutrientes tecnológicos orgánicos conviene que la conductividad térmica de la masa cerámica sea más reducida, de manera que el calor llegue al interior de la masa cerámica cuanto más tarde mejor.

El objetivo inmediato es lograr que la gasificación y la pirólisis de la materia orgánica introducida se lleven a cabo cuando la temperatura del horno sea elevada, de manera que los gases de síntesis generados se oxiden en su totalidad.

Desde el punto de vista industrial el tema es significativo ya que una distribución granulométrica que, teóricamente, disminuya la conductividad afectará al desarrollo de la plasticidad y, con ello, al resto de los procesos que integran la cadena cerámica.

6.2 OTRAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN EN EL CAMPO DEL RECICLAJE

Este doctorando lleva más de 25 años trabajando y desarrollando proyectos que bien se complementan con el contenido de esta Tesis puesto que parten de la valorización energética de residuos. Por esto, y a título de conclusiones, se considera importante citar una serie de proyectos en esta línea (muy semejantes al proyecto ECOBRIK, ampliamente citado en esta Tesis). Se citan en este apartado ya que muchos de estos proyectos pueden servir de punto de partida para iniciar nuevas tesis que complementen los citados proyectos.

Proyecto RESALTTECH (2009-2011): Proyecto LIFE consistente en la valorización energética de residuos de papelera para el tratamiento de residuos salinos procedentes del tratamiento de aguas industriales de la propia industria. El calor desarrollado por la valorización energética de los residuos de pulper y los fangos de la EDAR de la papelera, se utilizaron para evaporar el agua de los efluentes salinos que resultaban del tratamiento de las aguas de proceso mediante membranas de ósmosis inversa.

Proyecto PIRO-OIL: Pirólisis de fangos de EDAR para la obtención de “piro-oil” (aceite pirolítico), en colaboración con la empresa ISOLUX y el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante. El “piro-oil” obtenido presentaba las mismas propiedades que un diesel convencional.

Proyecto substrato (2002): Consistente en la fabricación de sustratos para agricultura hidropónica a partir de diversos residuos (polvos de plástico, poso de café, taladrinas, etc.) para la empresa QUÍMICA WIMER, México DF,

(México).

Proyecto ALER (2001): Para la fabricación de áridos ligeros (Árido Ligero Expandido con Reciclado) a partir de residuos orgánicos (fangos de EDAR, fangos de papelería, etc.) para las empresas EPM de Medellín, TEPESA de Medellín y Centro Nacional de Producción Más Limpia, Medellín, (Colombia).

Estudio de investigación (1979 - 1981): Estudio de recristalización de matrices vítreas por microscopía electrónica, en colaboración con Sugrañes Gres Catalán y la Universidad Politécnica de Cataluña. El estudio sistemático sirvió para mejorar la calidad de los esmaltes cerámicos en base a mejorar la formulación de los mismos y la curva de enfriamiento del horno. Este estudio ha tenido aplicación y continuidad, en los últimos años, para la vitrificación de residuos.

Proyecto VITROFANG (1999 - 2001): Gasificación y vitrificación de fangos de Estación Depuradora de Aguas Residuales, por encargo de la Agencia Catalana del Agua, y con la colaboración de ENERKEM (Quebec, Canadá). La planta piloto, ubicada en Castellón, gasificó una mezcla de fangos de EDAR. Las cenizas, añadiéndole unos aditivos, se vitrificaron.

Proyecto TRC (2009): Encargado a este doctorando por EMPA (Centro Tecnológico Suizo) para el ordenamiento y tratamiento de los RAEE en Colombia. El proyecto consistió en el reciclaje de vidrios procedentes de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos para producir pavimentos vitrificados y materia prima para la industria, en colaboración con la Universidad EAFIT (Medellín, Colombia).

Proyecto Iberoeca (2004): Para la vitrificación de lodos mineros: vitrificación de polvos con elevado contenido de arsénico, para la empresa CODELCO, El Teniente, (Chile).

Proyecto VC (2004 - 2007): Fabricación de vidrio celular a partir de polvo de vidrio y residuos de plásticos procedentes de filtro de mangas para las empresas: TOGAMA, Castellón, y FLUIDRA, Sabadell.

Proyecto ALEN (2005 – 2007): Proyecto de prototipos de plantas piloto (hasta llegar a la planta a escala industrial) de pirolisis de materiales compuestos, con plástico, papel y aluminio, para la obtención de aluminio a partir de la recuperación de tetrapacs y blisters (ALUMINI-ENERGIA, Mora la Nova, Tarragona).

Proyecto ELVISSUSTECH (2011 - 2013): Proyecto LIFE consistente en la optimización de los residuos de la fragmentación de vehículos (VFU) para conseguir un CDR (Combustible Derivado de Residuos) como fracción resto final. Este CDR se emplea como combustible en los hornos de clínker. Uno de los hitos más relevantes de este proyecto fue la detección y extracción de los cables eléctricos recubiertos de PVC (en los hornos de clínker la presencia de cloro está limitada).

Proyecto de valorización de estériles de carbón (2012 – 2013): Este proyecto arrancó en 2011 en la cátedra de motores de la Escuela Superior de Minas de Oviedo, al dirigir, este doctorando, un proyecto de fin de carrera sobre la valorización de los estériles de lavado de carbón asturiano. Más tarde este doctorando fue llamado desde la China para desarrollar un proyecto de valorización de estériles de lavado de carbón (muy semejante al realizado en Oviedo). El proyecto consistió en el aprovechamiento de estériles del lavado de carbón para la fabricación de ladrillos cerámicos (Hondgong, Sanxai, China).

Proyecto de asesoramiento cerámico (1995 – 1998): Fabricación de ladrillos aligerados con fangos de papelera para TEULERIA LES FORQUES, Lleida.

Proyecto SIVAE (CDTI) (2011): Consistente en el desarrollo de un gasificador “dawn-draft” para la gasificación de mezclas de fangos de EDAR con residuos forestales para la obtención de gas de síntesis para aplicaciones térmicas, en particular hornos de cerámica estructural. Ingeniería 2PIR (Canovelles, Barcelona).

Proyecto gasificación cascarilla de arroz (2011): Ensayos de gasificación de cascarilla de arroz para conseguir energía y sílice amorfa, en colaboración con la Universidad Pontificia Bolivariana y la Agrupación de Arroceros. Montería. (Colombia).

Proyecto de sustitución de gas natural por gas de síntesis (2009): Empleo de gas de síntesis de gasificación de madera forestal para el funcionamiento de los quemadores de un horno túnel de cerámica de 450 t/día, para la empresa TERREAL, Girona.

Proyecto de valorización energética de residuos (2008): Desarrollo de un secador de restos de alimentos caducados. Aprovechamiento de los envases y embalajes para generar aire caliente y sustituir el gas natural para la empresa PROMIC. Barcelona.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Elias Castells X. (2009). Generalidades, concepto y origen de los residuos. En: *Reciclaje de Residuos Industriales*. 2ª Ed. pp. 3-41. *Díaz de Santos*. España.
- [2] Elias Castells X., Cadavid Restrepo C. (2011). El análisis del ciclo de vida: una herramienta para medir la eficiencia en el sector cerámico. *Residuos: Revista técnica*. **122**, 36-45.
- [3] Elias Castells X., Viedma A. (1980). Verformungen beim schnellbrant grossformatiger stücke- Teil 1. *Keramische Zeitschrift*. **8**.
- [4] Teo P.T., Anasyida A.S., Basu P., Nurulakmal M.S. (2014). Recycling of Malaysia's arc furnace (EAF) slag waste into heavy-duty Green ceramic tile. *Waste Manage*. **34**, 2697-2708.
- [5] Nirmala G., Viruthagiri G. (2015). A view of microstructure with technological behavior of waste incorporated ceramic bricks. *Spectrochim Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*. **135**, 76-80.
- [6] Monteiro S.N., Vieira C.M.F. (2005). Effect of oil waste addition to clay ceramic. *Ceram. Int*. **31** (2), 353-358.
- [7] Xu N., Li S., Li Y., Xue Z., Yuan L., Zhang J., Wang L. (2015). Preparation and properties of porous ceramic aggregates using electrical insulators waste. *Ceram. Int*. **41** (4), 5807-5811.
- [8] Kizinievič O., Zurauskiene R., Kizinievic V., Zurauskas R. (2013). Utilization of sludge waste from water treatment for ceramics products. *Constr. Build. Mater*. **41**, 464-473.
- [9] Contreras M., Martín M.I., Gázquez M.J., Romero M. Bolívar J.P. (2014). Valorization of ilmenita mud waste in the manufacture of commercial ceramic. *Constr. Build. Mater*. **72**, 31-40.
- [10] Ponsot I., Bernardo E., Bontempi E., Depero L., Destsch R, Chinnam R.K., Boccaccini A.R. (20015). Recycling of pre-stabilized municipal waste incinerator fly ash and soda-lime into sintered glass ceramic. *J. Clean. Prod*. **89**, 224-230.
- [11] Zhang Z., Zhang L., Li A. (2015). Development of a sintering process for recycling oil shale fly ash and municipal solid waste incineration bottom ash into glass ceramic composite. *Waste Manage*. **38**, 185-193.
- [12] Binhussain M.A., Marangoni M., Bernardo E., Colombo P. (2014). Sintered and glazed glass-ceramics from natural and waste raw materials. *Ceram. Int*. **40** (2), 3543-3551.
- [13] Kim M., Heo J. (2015). Vitusite glass-ceramic waste form immobilization

for lanthanide waste generated by pyro-processing. *Ceram. Int.* **41** (4), 6132-6136.

[14] Elias Castells X. (2009). Tecnologías aplicadas al tratamiento de residuos. Valorización y fabricación de materiales a partir de residuos. En: Reciclaje de Residuos Industriales. 2ª Ed. pp. 91-172. *Díaz de Santos*. España.

[15] Elias Castells, X. (17 de febrero de 2012). Aplicaciones y contribución de la bolsa de subproductos a la construcción. Seminario en la Asamblea Nacional de Costa Rica.

[16] Elias Castells X. (Medellín, 25 de noviembre de 2011). Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales de construcción. Seminario en la Universidad EAFIT y el Centro Nacional de Producción Más Limpia de Colombia.

[17] Elias Castells X. (Medellín, 13 de junio de 2013). Diseño de materiales constructivos eficientes energéticamente y que promueven el ahorro energético en las edificaciones. Seminario en la Universidad de Antioquia (Colombia).

[18] Elias Castells X, Ricard J. (2004). Aspectos ambientales de la fabricación de fritas. El horno eléctrico 1ª y 2ª parte. *Técnica Cerámica*. pp. 324-325.

[19] Elias Castells, Xavier. (2005). Aspectos ambientales de la valorización cerámica de los fangos de EDAR 2ª parte. *Residuos*. pp. 84.

[20] Elias Castells X., Molina Beltrán J. (2005). La vitrificación como alternativa para el tratamiento de residuos peligrosos. *Ecoengen*.

[21] Elias Castells X. (2006). La vitrificación: una alternativa a la valorización de los RAEE". *SAM*. **14**.

[22] Elias Castells X. (2003). Master Universitario a distancia en Tecnología y Ciencia Cerámica, capítulo 1. *Fundación Universitaria Iberoamericana*.

[23] Elias Castells X. (1980). The formation and consequences of black core in ceramic ware. *InterCeram*. **29** (3), 380-384.

[24] Elias Castells X. (2003). Master Universitario a distancia en Tecnología y Ciencia Cerámica, capítulo 2. *Fundación Universitaria Iberoamericana*.

[25] Elias Castells, Xavier: (1994). Empleo de materiales cerámicos en construcción. *Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos*. Barcelona.

[26] Jouenne C.A. (1975). Traité de céramiques et matériaux minéraux.

Editions Septima. París.

[27] Elias Castells X. (2003). Master Universitario a distancia en Tecnología y Ciencia Cerámica, capítulo 4. *Fundación Universitaria Iberoamericana*.

[28] Elias Castells X. (2003). Master Universitario a distancia en Tecnología y Ciencia Cerámica, capítulo 5. *Fundación Universitaria Iberoamericana*.

[29] Elias Castells X. (2003). Master Universitario a distancia en Tecnología y Ciencia Cerámica, capítulo 6. *Fundación Universitaria Iberoamericana*.

[30] Elias Castells X. (2013). Secado y aprovechamiento energético de fangos de EDAR. *TECNOAQUA*.

[31] Elias Castells X. (1982). Reduction of energy consumption in conventional split tile firing. *InterCeram*. **31** (4).

[32] Elias Castells X. (2003). Master Universitario a distancia en Tecnología y Ciencia Cerámica, capítulo 7. *Fundación Universitaria Iberoamericana*.

[33] Elias Castells X., Viedma A. (1980). Verformungen beim schnellbrant grossformatiger stücke- Teil 2. *Keramische Zeitschrift*. **10**.

[34] Elias Castells X., Poppi M. (1980). Operating cost comparison between conventional and rapid firing tunnel kilns. *InterCeram*. **29** (1).

[35] Elias Castells X. (2003). Master Universitario a distancia en Tecnología y Ciencia Cerámica, capítulo 3. *Fundación Universitaria Iberoamericana*.

[36] Elias Castells, Xavier. (2005). Aspectos ambientales de la valorización cerámica de los fangos de EDAR 1ª parte. *Residuos*. pp. 83.

[37] Elias Castells X. (2009). Nuevas tecnologías de valorización energética de residuos. *Ingeniería Química*. **460**.

[38] Elias Castells X. (2011). Seminario 'El empleo de materiales modificados para mejorar prestaciones energéticas en la edificación'. *Universidad EAFIT*. Medellín (Colombia).

[39] Elias Castells X. (1982). Ahorro de energía en la Industria. En: Ejemplo práctico de reducción de consumo energético. *Editorial Index*. Barcelona.

[40] Elias Castells X. (1986). Heat loss through kiln walls and exhaust gases. *InterCeram*. **35** (2), 44-47.

[41] Elias Castells X. (1982). Heat balance analysis of ceramic firing. *InterCeram*. **31** (5).

[42] Elias Castells X. (2005). Sostenibilidad energética en la gestión de los

residuos. *Ingeniería Química*. **425**, 159-168.

[43] Elias Castells X. (2005). La gasificación. En: Tratamiento y valorización energética de residuos. *Díaz de Santos*.

[44] Elias Castells X. (2001-20013). Procesos termoquímicos de aprovechamiento de biomasa. En: Master Universitario en Energías Renovables y Medioambiente. Escuela de Ingeniería Industrial. Universidad Politécnica de Madrid.

[45] Elias Castells X. (2010-2013). Ahorro y eficiencia energética. En: Curso de Postgrado Universitario. Instituto Químico de Sarriá. Universidad Ramon Llull.

[46] Heiligenstaedt, W. (1971). Thermique appliquée aux fours industriels. Tome 1. *Editions Dunod*. Paris.

[47] Elias Castells X., Bordas Alsina S. (2011). Energía, agua, medioambiente, territorialidad y sostenibilidad. *Díaz de Santos*. Madrid.

[48] Elias Castells X. (2008-2013). Temas de reciclaje de residuos y energía. En: Curso de Verano y Máster Universitario. Universidad de Cantabria, sede de Suances.

[49] Elias Castells X. (1993-2013). Master Universitario: 'Master de Ingeniería Ambiental en la Empresa'. Instituto Químico de Sarriá. Universidad Ramon Llull.

[50] Elias Castells X. (1995-2014). Master Universitario: 'Gestión Ambiental en la Empresa'. Universidad San Jorge. Zaragoza.

[51] Elias Castells X. (2013). De residu a recurs. 20 años de gestión de residuos. El fomento de la prevención y el reciclaje. El caso de la Bolsa de Subproductos de Cataluña.

[52] Elias Castells X. (1995). Nuevos productos cerámicos obtenidos por la adición de residuos: Estudio técnico comparativo con materiales tradicionales análogos. EUPB Arquitectura Técnica. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.

[53] Elias Castells X. (2009). Tipología de los residuos en orden a su reciclaje. En: Reciclaje de Residuos Industriales. 2ª Ed. pp. 173-260. *Díaz de Santos*. España.

[54] Elias Castells X. (2006). Empleo de biocarburantes a partir de biomasa. *Tecnoambiente*. **165**, 21-26.

[55] Elias Castells X. (1998). Master universitario a distancia: 'Ingeniería Ambiental En La Industria'. Fundación Universitaria Iberoamericana.

- [56] Elias Castells X. (Abril 2002). Seminario sobre: 'Tratamiento y valorización de residuos de minería'. Sede Cámara Comercio de Calama. Chile.
- [57] Elias Castells X. (2009). Valoración de residuos procedentes de grandes industrias. En: Reciclaje de Residuos Industriales. 2ª Ed. pp. 533-636. *Díaz de Santos*. España.
- [58] Elias Castells X. (2009). Los residuos mineros. En: Reciclaje de Residuos Industriales. 2ª Ed. pp. 637-696. *Díaz de Santos*. España.
- [59] Elias Castells X. (2009). Residuos destinados a la fabricación de materiales densos. En: Reciclaje de Residuos Industriales. 2ª Ed. pp.339-428. *Díaz de Santos*. España.
- [60] Corpas Iglesias F., Figueroa Yáñez J. M. (2013). Obtención de cementos belíticos a partir de residuos industriales. Trabajo Fin de Máster. Universidad de Sevilla, Universidad de Jaén y CSIC. Linares.
- [61] Devant Guille M. (1997). Nuevos materiales cerámicos para la construcción mediante la revalorización de lodo de aguas residuales: Proyecto ECOBRICK. Tesis Doctoral. *Universidad Politécnica de Cataluña*, Barcelona.
- [62] Elias Castells X. y Universidad Politécnica de Cataluña. Patente (P 9600340). Programa Europeo Brite-Euram-Craft (BRE2, CT94, 1575) para el desarrollo del material ECOBRICK^R, durante el periodo 1995-1996.
- [63] Elias Castells X., Bordas Alsina S. En prensa: La gestión de los residuos. Materias primas para el Siglo XXI. *Ediciones Funiber*.