

INCORPORACIÓN DE RESIDUOS DERIVADOS DE LA FABRICACIÓN CERÁMICA Y DEL VIDRIO RECICLADO EN EL PROCESO CERÁMICO INTEGRAL.

**Carlos Lázaro⁽¹⁾, Vicente Ramón Trilles⁽¹⁾, Fernando Gómez⁽²⁾,
Sigfrido Allepuz⁽²⁾, Diego Fraga⁽³⁾ y Juan B. Carda⁽³⁾.**

⁽¹⁾ Azulejos Plaza, S.A. L'Alcora, Castellón, España

⁽²⁾ Camacho Recycling, Caudete, Albacete, España

⁽³⁾ Departamento de Química Inorgánica y Orgánica.
Universitat Jaume I, Castellón, España.

RESUMEN

A través del siguiente trabajo de investigación, se indica los resultados obtenidos de la introducción de residuos generados por el propio sector cerámico, como es la chamota procedente de tiesto cocido de gres porcelánico y tiesto crudo, lodos y agua procedente de la limpieza, así como también residuos procedentes de otros sectores, como ha sido el vidrio procedente de su reciclado, todo ello, para obtener una baldosa ecológica integral, diseñando para ello un engobe y un esmalte con dichos residuos.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el reciclar los productos que consumimos, se ha convertido en una fuerte necesidad de cara a poder optimizar el consumo de los recursos naturales y al mismo tiempo, el no contaminar con los desechos que se producen con dichos residuos.

El vidrio reciclado puede proceder de diversas fuentes, como puede ser vidrio plano, vidrio de botella, procedente de lámparas, de pantallas de televisión, etc. De cara a su introducción en el campo de la fabricación de baldosas cerámicas, se requiere que presente unas determinadas características: que sea abundante, que tenga una constancia y homogeneidad en su composición.

La mayor parte de los vidrios está constituida por óxidos formadores de red y óxidos modificadores de red, principalmente a base de óxido de silicio, óxido de calcio y óxido de sodio. En el estado vítreo, encontramos un desorden estructural, donde las posiciones atómicas no están correlacionadas, con un comportamiento caótico, similar a un líquido, presentando así una estructura amorfa. Esta naturaleza amorfa del vidrio y así como también por su composición (rica en álcalis), le configura un carácter fundente del mismo. Por estas características se puede incorporar el vidrio procedente del reciclado tanto en composición de pastas cerámicas (actuando como fundente, igual que los feldespatos) como también en la composición de engobes y esmaltes cerámicos como sustituyente de las fritas.

Con respecto a la industria cerámica española, en los últimos años se vive un periodo de crisis e incertidumbres para el sector, el cual ha pasado a una producción inferior a la mitad en menos de tres años. Dicha crisis también puede abrir nuevas oportunidades para el sector, mediante el desarrollo y fabricación de baldosas más respetuosas con el medio ambiente, baldosas ecológicas.

El objetivo general del trabajo ha sido la obtención de una baldosa cerámica integral ecológica, que contiene un alto contenido de materias primas reciclables, que a su vez, son subproductos de varias tipologías de residuos procedentes de distintos sectores, como son: residuo de vidrio reciclado, chamota procedente del tiesto molturado de gres porcelánico crudo y cocido, lodos generados por el propio sector productivo de baldosas y agua procedente de limpieza.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL LLEVADA A CABO

2.1. Organigrama de las empresas e instituciones participantes.

Para llevar a cabo el proyecto planteado, ha sido necesario contar con la ayuda de las siguientes empresas:

PLAZA CERÁMICAS, empresa cerámica ubicada en Alcora (Castellón), es la empresa responsable de la fabricación de las baldosas cerámicas de gres porcelá-

nico ecológicas, EKOLOGIC. En dicha empresa se han formulado las composiciones y se ha llevado a cabo todo el proceso de decoración, hasta conseguir el producto terminado.

TIERRA ATOMIZADA, empresa ubicada en Alcora (Castellón), dedicada a la fabricación de pasta cerámica mediante el proceso de atomización, tanto en pasta roja como blanca. En dicha empresa se han llevado a cabo los estudios de formulación de las composiciones del gres porcelánico ecológico, llevando a cabo las pruebas de las correspondientes formulaciones en la planta piloto que dispone, así como a través de sus laboratorios de control, se han caracterizado dichas composiciones.

COLORES CERÁMICOS, empresa ubicada en Onda (Castellón), dedicada a la fabricación de esmaltes y pigmentos cerámicos. Dispone también a través de su empresa filial MICROCOLORS, de un sistema de decoración digital y desarrollo de colores en base acuosa. Dicha empresa ha participado en la fabricación mediante planta piloto, de los engobes y los esmaltes ecológicos. También ha llevado a cabo la decoración mediante el sistema "ink jet" de las baldosas ecológicas a través de las tintas pigmentantes en base agua.

CAMACHO RECYCLING, grupo empresarial ubicado en Caudete (Albacete), dedicado a la recogida selectiva de vidrio y su tratamiento posterior para ser reutilizado en distintos sistemas productivos. Dicha empresa ha sido la responsable de la preparación de residuo del vidrio reciclado para su introducción en los diferentes componentes de la baldosa cerámica (soporte, engobe y esmalte). También se ha responsabilizado de la formulación de los diferentes engobes y esmaltes ecológicos.

UNIVERSITAT JAUME I, a través del departamento de química inorgánica y organica se ha llevado a cabo la coordinación científica del proyecto y también se han realizado las caracterizaciones de los materiales preparados contando con el apoyo del Servicio Central de Instrumentación Científica. Así mismo a través del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), se han llevado a cabo los estudios medioambientales de las pastas formuladas y se han caracterizado las baldosas terminadas a través de los correspondientes controles de calidad.

2.2. Caracterización fisicoquímica y estructural de los materiales empleados.

2.2.1. Caracterización del vidrio.

Se ha analizado en primer lugar, el residuo del vidrio procedente del reciclado y en vistas de comprobar su homogeneidad. Todo el proyecto se ha realizado con el vidrio reciclado sódico-cálcico, en su mayoría procedente del reciclado de vidrio plano, puesto que es el más abundante y nos da una garantía de servicio para el sector cerámico. Además, para la formulación de los esmaltes, se ha utilizado también un residuo de vidrio de naturaleza de un vidrio borosilicato, el cual es menos

abundante. El análisis químico de la muestra del residuo procedente del reciclado de un vidrio plano, de naturaleza sódico-cálcico, es el que se indica en la Tabla 1.

Componente	Concentración (% en peso)
SiO₂	73,2
Al₂O₃	0,85
Na₂O	12,0
MgO	3,75
P₂O₅	0,013
SO₃	0,20
K₂O	0,30
CaO	8,87
TiO₂	0,05
Fe₂O₃	0,099

Tabla 1. Análisis químico del residuo procedente de un vidrio plano.

El comportamiento durante el tratamiento térmico del residuo procedente de un vidrio sódico-cálcico, analizado mediante la microscopia de calentamiento, se indica en la Figura 1.

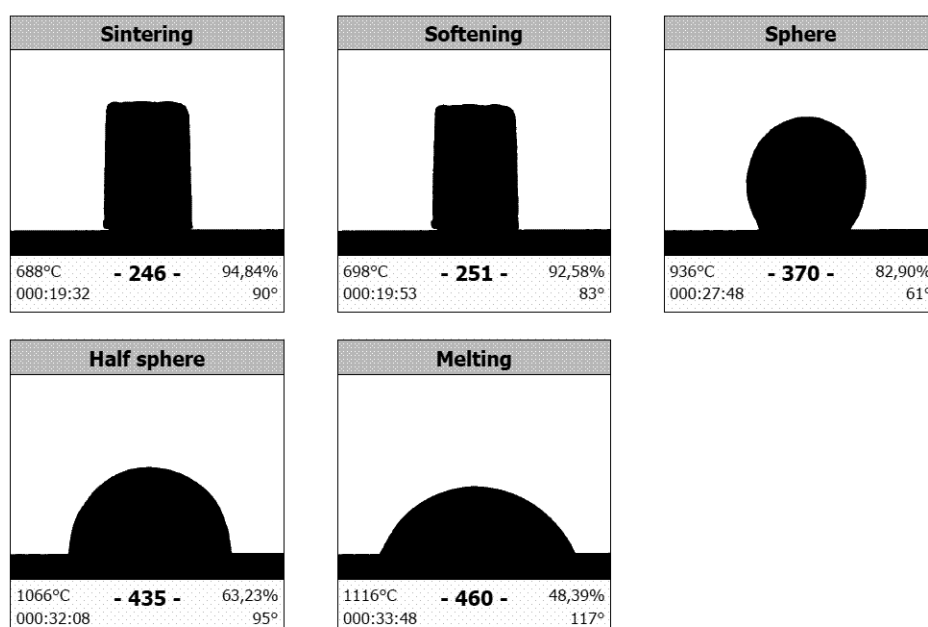


Figura 1 Análisis del comportamiento térmico del residuo procedente de vidrio plano, mediante la microscopia de calentamiento.

La caracterización morfológica y microanalítica del residuo procedente del reciclado de vidrio plano, se ha realizado a través de la microscopia electrónica de barrido junto con el microanálisis (MEB/EDX).

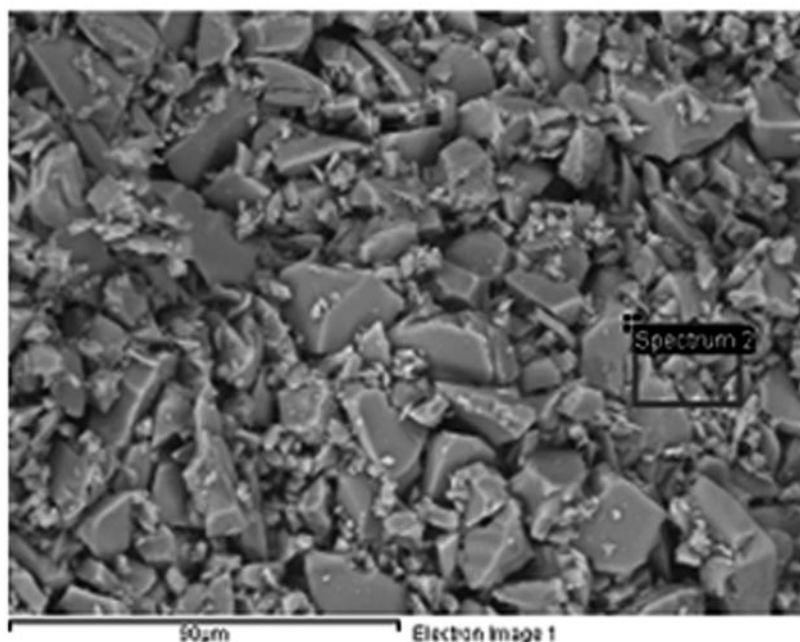


Figura 2. Micrografía MEB de una muestra de residuo de vidrio de naturaleza sódico-cálcica.

Hay que indicar que el análisis realizado sobre varios campos de observación y tanto en forma de análisis puntual como en promedio, indican una constancia en la composición de la muestra.

Element	Weight %	Atomic%	Compd %	Formula
Na K	11.51	10.32	15.52	Na ₂ O
Mg K	2.52	2.14	4.18	MgO
Al K	0.55	0.42	1.04	Al ₂ O ₃
Si K	33.29	24.43	71.22	SiO ₂
Ca K	5.75	2.95	8.04	CaO
O	46.38	59.74		

Tabla 2. Resultados del microanálisis realizado sobre la muestra de residuo de vidrio de naturaleza sódico-cálcica.

2.3. Formulación de la pasta cerámica ecológica.

La metodología seguida ha consistido en formular composiciones de pastas de gres porcelánico a partir de mezclas de arcillas de naturaleza caolinítica (40-45% en peso), feldespato (30-35% en peso), arena feldespática (5-10%), junto con la introducción del reciclado (15-20%). Dicho reciclado contiene vidrio de naturaleza sódico cálcico, chamota procedente de la recuperación del tiesto generado de soportes de gres porcelánico y tiesto crudo.

2.4. Caracterización de la pasta cerámica.

2.4.1. Análisis Químico

El análisis químico de la composición de la pasta formulada a través de la re-introducción de los residuos, se indica en la Tabla 3.

FECHA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	PPC	SUMA
12/01/2011	4,77	0,50	19,00	68,45	0,09	1,33	0,88	0,68	0,00	0,69	3,45	99,84

Tabla 3. Análisis químico mediante FRX de la pasta formulada con los residuos.

2.4.2. Análisis dilatométrico.

La curva dilatométrica realizada sobre una probeta de composición indicada en la Tabla 3, se indica en la Figura 3.

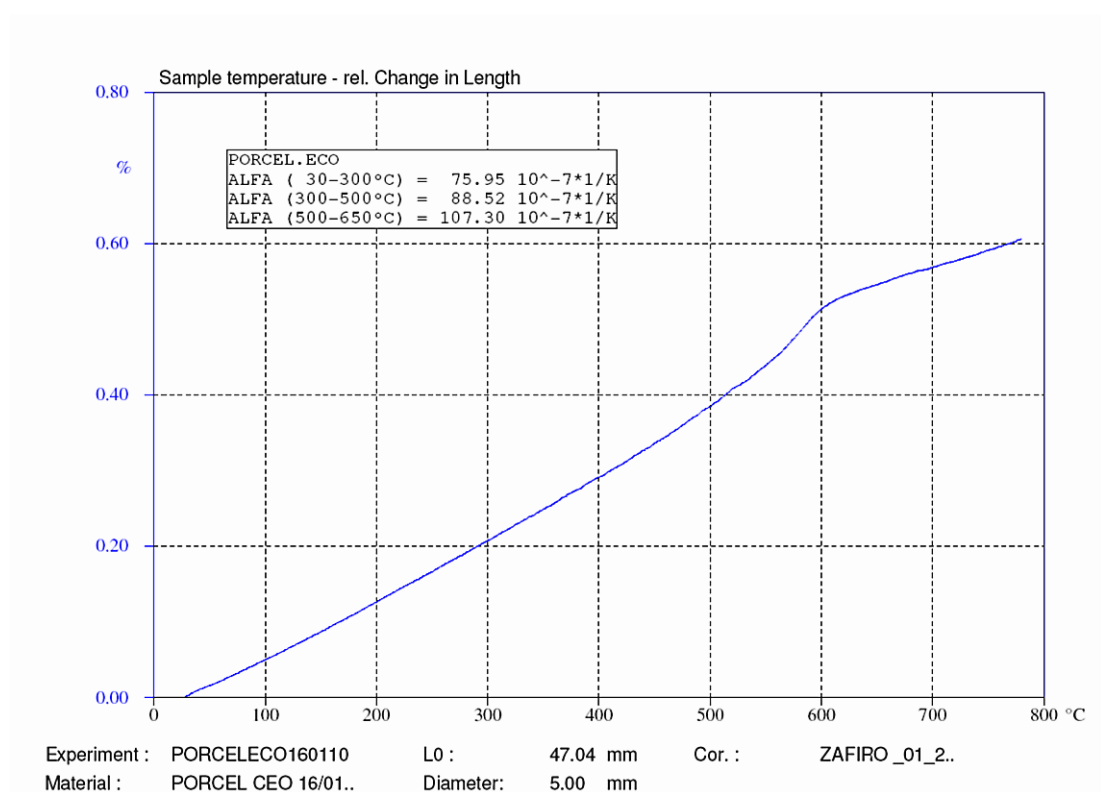


Figura 3. Curva dilatométrica correspondiente a la pasta ecológica formulada a través de la Tabla 3.

2.4.3. Diagrama de gresificación

El diagrama de gresificación correspondiente a dicha pasta, se muestra en la Figura 4. A través de dicha figura, se puede observar que el comportamiento de la pasta, prensada a una presión de prensado de 360kg/cm², presenta una densidad aparente de 2,056 g/cm³, después de cocida, presentando a temperaturas superiores a 1165°C un 7,56% de contracción lineal y 0,28% de absorción de agua. Dichos valores casi se mantienen en lo que respecta al % de contracción lineal

hasta 1190°C, mientras que el % de absorción de agua disminuye hasta valores de 0,06%.

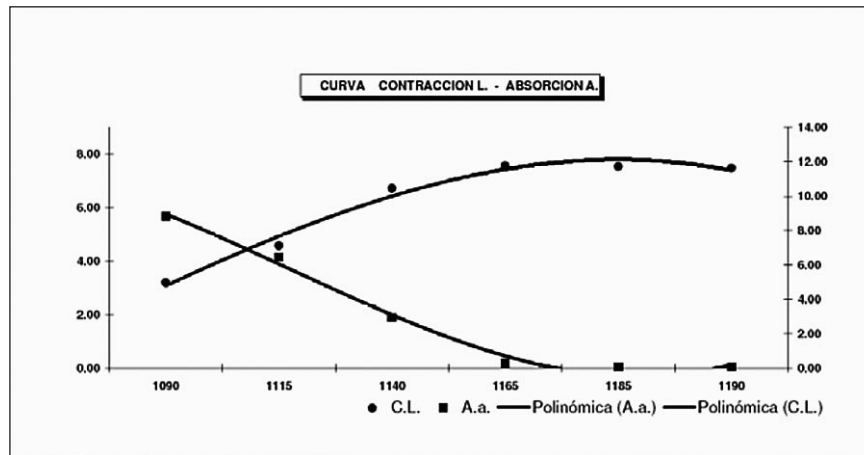


Figura 4. Diagrama de gresificación y variables tecnológicas correspondientes a la pasta ecológica formulada, según la composición indicada en la Tabla 3.

2.4.4. Análisis granulométrico

El control granulométrico de cara al procesamiento cerámico de la pasta se indica en la Figura 5. A partir de la grafica de distribución de tamaños de partículas podemos observar que un 30,99% de las partículas poseen un tamaño de 400 micras, por su parte tenemos un 27,94% que presentan un tamaño de 300 micras, un 16,38% tienen un tamaño de 500 micras, un 12,46 poseen un tamaño de 200 micras y luego ya en menor medida tenemos un 5,59% de las partículas tiene un tamaño de 630 micras, un 5,21% que poseen un tamaño de 100 micras y por último una pequeña cantidad de las partículas poseen un tamaño de 75 micras (0,96%) o inferior a 75 micras (0,48%).

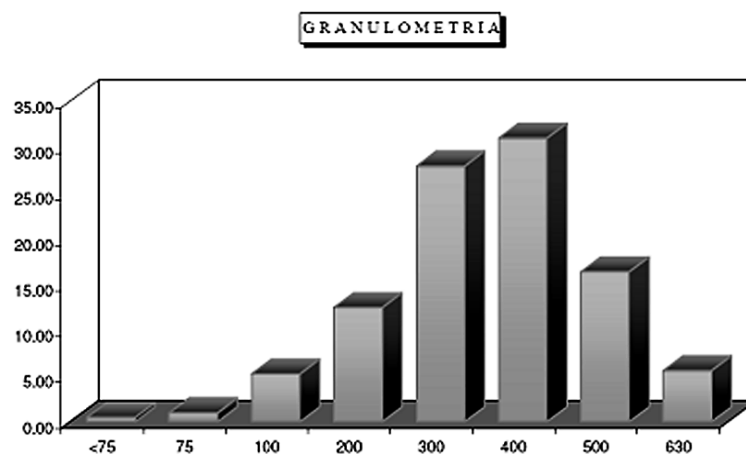


Figura 5. Distribución de tamaños de partículas correspondientes a la pasta ecológica formulada después del proceso de atomización.

2.4.5. Análisis de la resistencia mecánica

Se han determinado también los valores de la resistencia mecánica en crudo y en cocido sobre pastillas prensadas con dicha composición. Así, para las plaquetas crudas y secas, los valores alcanzados de la resistencia a la flexotracción han sido de 3,62 N/mm², estando en el rango de los valores altos

2.5. Formulación de un engobe-esmalte y un esmalte satinado, para la pasta de gres porcelánico obtenida.

Se ha desarrollado un tipo de engobe-esmalte además de un esmalte "satinado", a partir del residuo del vidrio reciclado y de la chamota, junto con otros componentes, como se muestra en la Tabla 4. Se puede observar en dicha tabla de que en el caso del engobe-esmalte, el residuo de vidrio utilizado es el procedente del reciclado de vidrio plano (vidrio sódico-cálcico), mientras que para la formulación del esmalte, se han introducido dos tipos diferentes de residuos de vidrio reciclado: el residuo de vidrio reciclado de referencia 1, el cual es un residuo procedente de vidrio plano, de naturaleza sódico-cálcico, y un residuo de vidrio de referencia 2, de naturaleza de borosilicato.

Engobe-esmalte (GCE-001-10-30)		Esmalte satinado (GCE-001-10-67)	
Residuo de vidrio reciclado	10%	Residuo de vidrio reciclado-1	10%
Chamota	11%	Residuo de vidrio reciclado-2	5%
Arcilla hyplast-67	25%	Arcilla hyplast-67	15%
Caolín	13%	Caolín	10%
Zircosil five	7%	Zircosil five	8%
Cuarzo	10%	Cuarzo	16%
Carbonato cálcico	10%	Carbonato cálcico	21%
Feldespató sódico	14%	Feldespató sódico	13%
Cmc	0.1%	Óxido de cinc	2%
KD-8040 (zschimmer)	0.3%	Cmc	0.2%

Tabla 4. Formulación del engobe-esmalte y del esmalte satinado

2.5.1. Análisis químico del engobe-esmalte

Se ha llevado a cabo el estudio teórico de los contenidos de los constituyentes para el caso del engobe-esmalte y del esmalte satinado, que se indican en la Tabla 5.

ENGOBE-ESMALTE	
CGE-001-10-30	
Na ₂ O	2.48
K ₂ O	1.31
CaO	6.97
MgO	0.58
ZnO	-
BaO	-
Al ₂ O ₃	16.13
SiO ₂	62.19
B ₂ O ₃	-
ZrO ₂	4.52
TiO ₂	0.68
Fe ₂ O ₃	0.59
P.C.	4.55

ESMALTE SATINADO	
CGE-001-10-67	
Na ₂ O	2.62
K ₂ O	0.77
CaO	13.22
MgO	0.48
ZnO	1.99
BaO	-
Al ₂ O ₃	9.89
SiO ₂	55.27
B ₂ O ₃	0.53
ZrO ₂	5.09
TiO ₂	0.30
Fe ₂ O ₃	0.29
P.C.	9.55

Tabla 5. Análisis químico del engobe-esmalte y del esmalte satinado.

3. EVALUACIÓN DEL GRADO DE REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS EN LA BALDOSA ECO-LOGIK

Se ha llevado a cabo el análisis del grado de reutilización de residuos realizado para la confección de las baldosas ECO-LOGIK, el cual ha quedado como sigue:

En la pasta cerámica se ha podido disminuir en un 16% en la utilización de materias primas, procedentes de recursos naturales (extracción de minas) Así mismo, se ha podido alcanzar un 50% en la reducción de aguas limpias y se ha podido disminuir un 20% en el consumo de energía, haciendo todo ello, un balance total de un 86% de reducción de recursos naturales y energéticos. En la Figura 6, se muestra un esquema representativo de la distribución de los ahorros alcanzados de recursos naturales y energéticos, a través de la presente actuación.

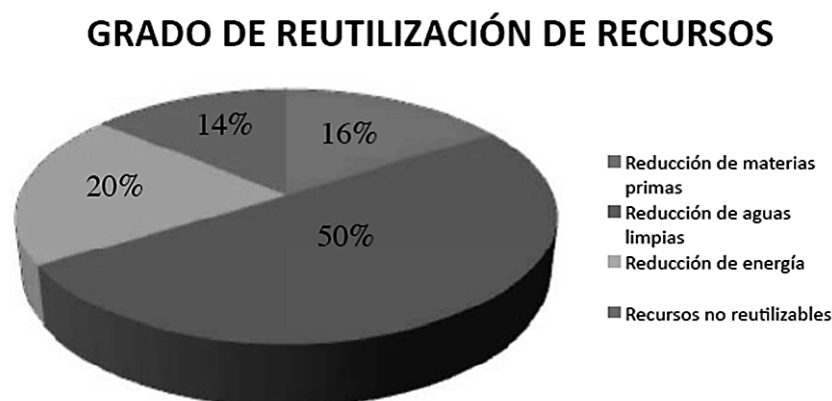


Figura 6. Distribución del grado de ahorro de recursos naturales y energéticos en el desarrollo del soporte cerámico.

Estudio de ahorro de recursos naturales en la formulación de un engobe-esmalte y un esmalte satinado:

Caso del engobe-esmalte. Dicho engobe-esmalte se ha formulado con un 11% de chamota molturada procedente de la fabricación de baldosas de gres porcelánico y un 10% de residuo procedente del vidrio reciclado. Así, se ha introducido un total del 21% de residuo, Figura 7.

ENGOBE-ESMALTE

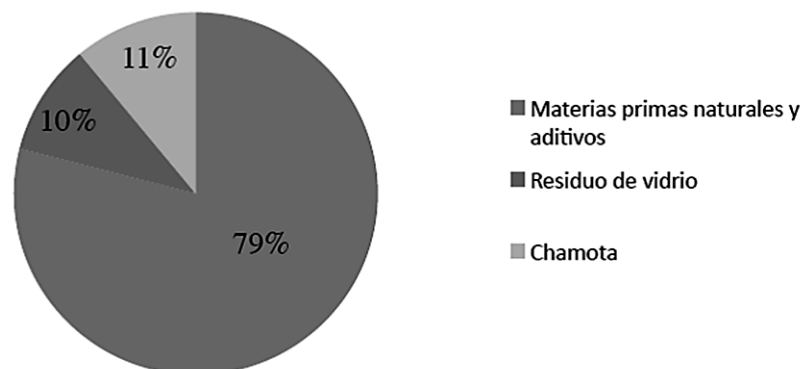


Figura 7. Distribución de residuos introducidos en el desarrollo de un engobe-esmalte.

En la formulación de un esmalte satinado, se ha introducido la cantidad de un 10% en peso de residuo de vidrio reciclado, de naturaleza sódico-cálcico (vidrio 1 en la Tabla 4) y un 5% en peso de vidrio de naturaleza borosilicato (vidrio 2 en la Tabla 4), haciendo un total de un 15% de introducción de producto reciclado, Figura 8.

ESMALTE SATINADO

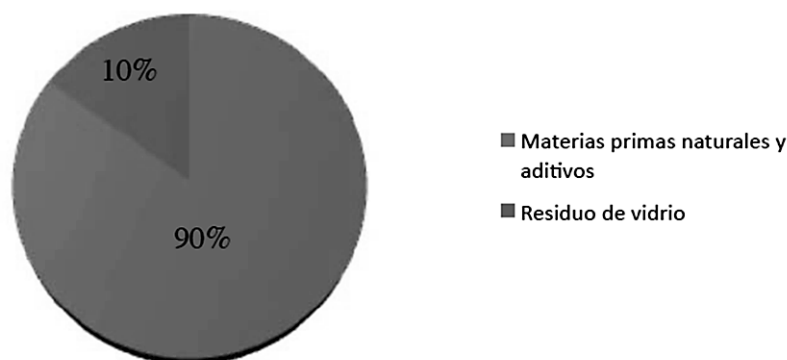


Figura 8. Distribución de los porcentajes de residuo de vidrio procedente del reciclado utilizado, junto con las materias primas naturales utilizadas.

4. CONCLUSIONES

A partir de los estudios realizados para la obtención de las baldosas ecológicas proyecto ECOLOGIC, podemos concluir lo siguiente:

Se han obtenido soportes cerámicos de alta gresificación (soportes de gres porcelánico) a partir de la introducción de un 5% en peso de vidrio procedente del reciclado, junto con un 5% en peso de chamota y lodos.

Se ha desarrollado un engobe-esmalte para los soportes de gres porcelánico, con la introducción de vidrio procedente del reciclado y chamota. También se ha podido desarrollar un esmalte "satinado", a partir de vidrios reciclados de diferente naturaleza: un vidrio de composición sódico-cálcico (10% en peso) y otro de composición borosilicato (5% en peso).

Con todo ello, se ha podido obtener industrialmente, una baldosa cerámica ecológica integral, en la que se ha conseguido la reintroducción de residuos hasta el 80% en la composición del soporte, con características técnicas similares al gres porcelánico convencional.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] "ENCICLOPEDIA CERÁMICA", P.Escribano, J.B. Carda y E. Cordoncillo eds., Vol. I, II y III, Ed. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2001.
- [2] Manuel Irún Molina, "Planificación Eco-eficiente de Producción. Desarrollo de Eco-baldosas Cerámicas de Gres de Pasta Roja". Tesis Doctoral. Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales, Universitat Jaume I, Castellón, 2002.
- [3] M. Seoáñez, "Ecología industrial: ingeniería medioambiental aplicada a la industria y a la empresa", Ed. Mundi-Prensa, Madrid, 1998.
- [4] Fundación Entorno, "Libro Blanco de la Gestión Medioambiental en la Industria Española", Ed.Mundi-Prensa, Madrid, 1998.
- [5] J.M. Rebollo, P. Corma, "Modelo para la determinación de aspectos e impactos medioambientales en el sector cerámico", EDICERAM, 1, 19-37, (2000).
- [6] G. Monrós, M. Llusar, M.A. Tena, "La adaptación medioambiental de la industria cerámica", Técnica Cerámica, 283, 581-594, (2000).
- [7] G. Busani y C. Palmonari, "Piastrelle ceramiche & ambiente", Ed. Assopiastrelle, Modena, 1995.
- [8] J.E. Enrique, E. Monfort, F. Ferrando, J.V. Agramunt, "Gestión de vertidos en la fabricación de baldosas cerámicas" Técnica Cerámica, 246, 478-485, (1996).
- [9] J.E. Enrique, E. Monfort, "Situación actual y perspectivas de futuro de los residuos de la industria cerámica", Cerámica Información, 221, 19-32, (1996).

- [10] E. Monfort, J. García-Ten, P. Velasco, M. Monzó, S. Mestre, J.C. Jarque, "Reciclado de tiesto para composiciones de pavimento y revestimiento rojo (I)", *Técnica Cerámica* 292, 450-458, (2001).
- [11] E. Monfort, J. García-Ten, P. Velasco, M. Monzó, S. Mestre, J.C. Jarque, "Reciclado de tiesto para composiciones de pavimento y revestimiento rojo (II)", *Técnica Cerámica* 293, 629-633, (2001).
- [12] S. Mestre, E. Sánchez, J. García-Ten, J. Sánchez, C. Soler, J. Portolés, J. Sales, "Utilización de la teoría de Kubelka-Munk para optimizar el reciclado de residuos crudos de gres porcelánico", *Bol. Soc. Esp. Ceram.Vidr*, 41(1), 429-435, (2002).
- [13] J. García-Ten, G. Mallol, E. Bou, G. Silva, J. Fernández, A. Molina, J. Romera, "Recycling marble working wastes in manufacturing ceramic products. II Ceramic wall tile manufacture. *Ceramic Forum International*, DKG 80(10), 30-32, (2003).
- [14] "Tratamiento de emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerámica", A. Blasco, A. Escardino y G. Busani, Edita: Instituto de Tecnología Cerámica- Asociación de Industrias Cerámicas, Castellón, 1992.
- [15] M. Irún, I. Nebot-Díaz y J.B. Carda, "Situación medioambiental de la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos. Contribución de las emisiones atmosféricas a la calidad del aire ambiente". 5º Congreso Nacional de Medio Ambiente. *Comunicaciones Técnicas*, Madrid, 2000.
- [16] M. Irún, "Influencia de las variables del proceso de producción de fritas cerámicas en las emisiones atmosféricas, Tesis de Licenciatura, Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Castellón, 1999.
- [17] J. Peñalvert, M.D. Llanes, E. Cerisuelo, L.Sánchez-Muñoz y J.B. Carda, "Nuevas pastas para gres porcelánico de cocción roja". 40º CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
- [18] M.Irún, M.Tichell, J.Bakali, I.Nebot-Díaz, J.B. Carda, "Contribución de la eco-eficiencia en la producción de fritas cerámicas mediante el estudio, control y caracterización de las emisiones atmosféricas. Consideración de la variable ambiental en la planificación eco-eficiente de producción". II CONGRESO DE QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE, Barcelona, 2000.
- [19] A. ELEJABEITIA, "Etiqueta Ecológica", III Congreso Nacional del Medio Ambiente, Madrid, 1996.
- [20] A. Moreno, J. García-Ten, F. Quereda, V. Sanz, "Mejora de las propiedades de productos de gres porcelánico mediante la utilización de fritas en su composición", *Qualicer* 2000, pp. GI. 351-367, (2000).