

CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES DE CONTAMINANTES ÁCIDOS EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS

E. Monfort, I. Celades, S. Gomar, F. Rueda, J. Martínez

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)
Universitat Jaume I. Castellón. España.

RESUMEN

Uno de los impactos medioambientales asociado a la fabricación de productos cerámicos es la emisión a la atmósfera de compuestos ácidos (compuestos de flúor, cloro, azufre y nitrógeno). El origen de los compuestos ácidos emitidos durante la fabricación de baldosas cerámicas, se debe a la presencia de impurezas en las materias primas y/o combustibles.

Los objetivos del presente estudio son: identificar los contaminantes gaseosos de naturaleza ácida significativos, determinar la concentración de los mismos y obtener factores de emisión en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas, por etapas de proceso y por tipo de producto fabricado, que sean característicos de las empresas ubicadas en el sector cerámico de Castellón.

El estudio de emisiones se ha realizado en aquellas etapas del proceso de fabricación de baldosas cerámicas donde existe combustión y se alcanzan temperaturas superiores a 500 °C, en concreto se han estudiado: secaderos por atomización y hornos de cocción.

Los resultados obtenidos, en el caso de los secaderos por atomización, muestran que los niveles de emisión de los diferentes contaminantes ácidos se encuentran alejados de los valores límite de emisiones aplicados actualmente en la Unión Europea (UE). En cuanto a los hornos de cocción, la emisión más significativa de contaminantes ácidos, en comparación con los valores límite de emisión (VLE-MTD) recomendados en la UE, corresponde al HF y al HCl, e indican la necesidad de que dichas emisiones sean corregidas mediante la adopción de sistemas de depuración adecuados antes de su emisión a la atmósfera. Por su parte, los resultados indican que la emisión de SO₂ y de NO_x en las industrias ubicadas en el sector cerámico de Castellón, es inferior a los VLE-MTD propuestos en el BREF de la industria cerámica europea, debido al uso generalizado de gas natural como combustible y materias primas con reducidos contenidos en azufre.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales impactos medioambientales asociado a la fabricación de productos cerámicos son las emisiones gaseosas a la atmósfera. Estas emisiones pueden contener material particulado y contaminantes en fase gaseosa de naturaleza ácida, en forma de compuestos de flúor, cloro, azufre y nitrógeno [1][2].

La emisión de compuestos ácidos procede de las etapas de producción donde tienen lugar procesos de combustión y por tanto se alcanzan elevadas temperaturas. Durante la producción de baldosas cerámicas se generan emisiones calientes en la etapa de secado por atomización de barbotinas, la etapa de secado de piezas conformadas y la de cocción de baldosas cerámicas. No obstante, en el secado de piezas se opera a temperaturas de gas normalmente inferiores a 250 °C y el material cerámico apenas supera los 100 °C, por lo que la emisión de contaminantes puede considerarse despreciable (siempre que se utilicen combustibles exentos de azufre) [3][4].

1.1. Emisión de compuestos ácidos en la industria cerámica.

El origen de los compuestos ácidos emitidos durante la fabricación de baldosas cerámicas, está asociado fundamentalmente al uso de materias primas y combustibles que los pueden contener (excepto el NO_x como se comenta posteriormente).

La emisión de **compuestos de flúor** durante la cocción de baldosas cerámicas es una de las emisiones más importantes de este tipo de proceso, y por tanto, son considerados los contaminantes más característicos de la industria cerámica. Su emisión viene motivada por la presencia del ión flúor en las arcillas utilizadas como materia prima para la fabricación de baldosas cerámicas.

El ión flúor se encuentra sustituyendo a los grupos OH^- en la estructura cristalina de la mica así como de otros muchos minerales arcillosos (montmorillonita, illita, caolinita,...) [5][6], por lo que el inicio de la emisión de compuestos de flúor suele coincidir con la deshidroxilación de estos minerales a temperaturas del orden de los 500-700 °C [7][8][9]. Los compuestos mayoritarios que se forman son el ácido fluorhídrico, el tetrafluoruro de silicio y en menor medida fluoruros alcalinos en forma de partículas, pudiendo considerarse la presencia de estos últimos prácticamente despreciable [10]. En presencia de vapor de agua, situación habitual en los hornos industriales de combustión, el flúor se emite mayoritariamente en forma de ácido fluorhídrico [11][12][13].

La emisión de **compuestos de cloro** viene motivada, principalmente, por la presencia del ión cloro en el agua utilizada como materia prima para la fabricación de baldosas cerámicas. Muchas arcillas y aditivos, contienen niveles traza de cloro.

La emisión de compuestos de cloro se produce durante el proceso de cocción cuando se alcanzan temperaturas superiores a 850 °C, debido a la descomposición

de las sales minerales que contienen cloro. También la descomposición de compuestos orgánicos que contienen cloro provoca la emisión de HCl en el intervalo de 450 y 550 °C [14].

Por su parte, la emisión de **compuestos de azufre**, es debida al contenido de azufre de las materias primas y del tipo de combustible utilizado. Las arcillas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas pueden contener sulfuros en forma de pirita o sulfatos de calcio y magnesio como el yeso, y sulfatos orgánicos.

El uso de **combustibles** fósiles también puede generar emisiones de azufre. El gas natural es el combustible utilizado de forma mayoritaria, y está prácticamente libre de azufre en su composición, aunque si se utiliza fuelóleo, carbón o coque de petróleo, la emisión de azufre puede ser más elevada [14].

La emisión de **compuestos de nitrógeno** se da en forma de óxidos de nitrógeno, y esta asociada a la formación de NO_x térmico en los procesos de alta temperatura cuando se produce una reacción del nitrógeno y el oxígeno del aire de combustión. Esta reacción está favorecida en procesos desarrollados a alta temperatura (especialmente si la temperatura es superior a 1400 °C). No obstante, la formación de NO_x puede ser significativa incluso a temperaturas de proceso inferiores a 1200 °C, si se opera en los quemadores con elevadas temperaturas de llama [14].

La descomposición y combustión de compuestos nitrogenados presentes en las materias primas, aditivos o combustibles, puede ser también una fuente de NO_x a temperaturas inferiores.

1.2. Legislación de UE sobre emisiones atmosféricas en la industria cerámica.

En la UE, la aplicación de la Directiva 96/61/CE de prevención y control integrados de la contaminación, también conocida como IPPC [15], obliga a las empresas incluidas en el anexo I de la misma, a obtener una Autorización Ambiental Integrada (AAI) que incluye valores límite de emisión (VLE) para diferentes contaminantes atmosféricos. A la hora de fijar los VLE aplicables a cada instalación, las autoridades toman en consideración los Documentos BREF existentes para aquellas industrias afectadas por la IPPC. Estos documentos BREF son documentos de referencia en la UE que recogen las Mejores Tecnologías Disponibles para cada sector y proponen valores de emisión asociadas a las mismas (VLE-MTD).

El pasado mes de julio de 2009, se revisaron los criterios para la concesión de la etiqueta ecológica de la UE a revestimientos rígidos (baldosas cerámicas) [15]. Estos requisitos son de carácter voluntario, así, las baldosas que obtienen la etiqueta ecológica demuestran la realización de mejoras en aspectos ecológicos clave como son las emisiones atmosféricas.

En la tabla 1, se recogen los valores de emisión definidos para la fabricación de baldosas cerámicas en la UE. Se han recogido tanto los VLE-MTD contenidos en

el Documento BREF de cerámica como los establecidos en los criterios de concensión de etiqueta ecológica.

Documento	Etapas	Unidades	HF	HCl	SO ₂	NO _x (como NO ₂)
BREF (VLE-MTD)	Secado por atomización	mg/Nm ³ al 18% de O ₂ y gas seco	--	--	--	500 (cogeneración)
	Cocción		5	30	500	250
Etiqueta ecológica (*)	Cocción	mg/kg producto cocido	10	--	75	125

* Se ha considerado un valor de 20 kg/m² de baldosa

Tabla 1. Valores de emisión para la fabricación de baldosas cerámicas en la UE.

2. ALCANCE Y OBJETIVOS

Los objetivos del presente estudio de emisión de contaminantes ácidos durante la fabricación de baldosas cerámicas son:

- Identificar los contaminantes atmosféricos gaseosos de naturaleza ácida significativos.
- Determinar la concentración de los mismos y, si es posible, obtener factores de emisión específicos de la industria cerámica del distrito de Castellón.

La finalidad del estudio es disponer de información sectorial actualizada y veraz sobre la emisión de dichos contaminantes para poder alcanzar los siguientes objetivos:

- Optimizar costes en controles de contaminantes atmosféricos, estableciendo un sistema de control de contaminantes para la industria cerámica que sea realista.
- Mejorar la transparencia informativa y la relación con la administración.
- Establecer factores de emisión que permitan realizar inventarios de emisiones adaptados a la realidad.

El estudio de emisiones se ha realizado en aquellas etapas del proceso de fabricación de baldosas cerámicas donde existen procesos de combustión y se alcanza una temperatura en proceso superior a 500 °C, estas etapas son:

- Secaderos por atomización.
- Hornos de cocción.

En estos focos de emisión se han estudiado los contaminantes de naturaleza ácida emitidos en forma de compuestos de flúor, cloro, azufre y nitrógeno pertenecientes a los productos que aparecen en la tabla 2.

Tipo de baldosa	Moldeo	Soporte	Esmaltado	Coloración del soporte	Grupo norma según UNE-EN 14411
Azulejo	Prensado	Poroso	Si	Rojo	BIII
				Blanco	
Gres esmaltado	Prensado	No poroso	Si	Rojo	BIb/BIIa
				Blanco	
Gres porcelánico	Prensado	No poroso	Si	Blanco	BIa

Tabla 2. Tipos de baldosas cerámicas más usuales en España.

3. METODOLOGÍA DE MEDIDA

La metodología utilizada para la determinación de los contaminantes gaseosos considerados en el presente estudio (flúor, cloro y azufre), se basa en la extracción, mediante una sonda adecuada, de un volumen conocido de gases que se hacen pasar por un sistema de absorción que capte dichos compuestos; posteriormente se lleva a cabo la determinación del contaminante de interés, presente en la disolución captadora, y se calcula la concentración del mismo en la corriente gaseosa. La metodología descrita se encuentra recogida en diferentes normas de ensayo específicas tal y como se esquematiza en la tabla 3.

Contaminante	Norma de referencia
Fluoruros (expresado como HF)	UNE ISO 15713:2007
Cloruros (expresados como HCl)	UNE EN 1911:1998
SO ₂	UNE EN 14791:2006
NO _x	ASTM 6522

Tabla 3. Normas de medida de contaminantes atmosféricos.

Para llevar a cabo la determinación de la concentración de flúor, cloro y azufre, el ITC se encuentra acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC).

Paralelamente a la determinación de contaminantes ácidos se han medido otra serie de parámetros relevantes de la corriente a caracterizar, tales como, caudal volumétrico, humedad de los gases, así como otros gases presentes en dichas corrientes (O₂, CO₂ y CO), la determinación de estos últimos se ha realizado mediante métodos automáticos en discontinuo basados en sensores electroquímicos.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se han realizado medidas de los contaminantes de interés en cada una de las etapas de de proceso consideradas: secado por atomización y cocción. La selección de focos en cada una de las etapas estudiadas, se ha realizado en función de

los siguientes parámetros:

- Tipología de producto fabricado: azulejo, gres y/o gres porcelánico.
- Color de la composición: coloración roja o blanca.

4.1. Secado por atomización.

En la tabla 4 se presenta la distribución de focos pertenecientes a dicha etapa y medidos durante el desarrollo del estudio. En la tabla además de indicar el tipo de gránulo atomizado fabricado (tipología y color), se especifica si el secadero por atomización está conectado a una turbina de cogeneración, dado que el BREF distingue asimismo estas dos posibilidades. El parámetro caracterizado en esta etapa ha sido la concentración de los diferentes contaminantes (mg/Nm^3) estudiados.

Instalación	Tipo de producto	Cogeneración
1	Gránulo atomizado para azulejo rojo	Sí
2	Gránulo atomizado para azulejo rojo	Sí
3	Gránulo atomizado para gres rojo	Sí
4	Gránulo atomizado para gres porcelánico	Sí
5	Gránulo atomizado para gres porcelánico	No

Tabla 4. Distribución de focos medidos durante el desarrollo del estudio.

4.2. Hornos de cocción.

En la tabla 5 se presenta la distribución de focos pertenecientes a la etapa de cocción y medidos durante el desarrollo del estudio. Los parámetros determinados en este caso han sido:

- Concentración de contaminante (mg/Nm^3), por ser el parámetro que habitualmente se utiliza para establecer el VLE-MTD.
- Factores de emisión, porque se consideran de gran utilidad para realizar registros o inventarios ambientales. Se distinguen dos tipos de factores de emisión:
 - Factor de emisión (g/h), utilizadas habitualmente para caracterizar las emisiones de los procesos con operación en continuo y para la elaboración periódica de informes medioambientales (PRTR). El factor de emisión depende directamente de la producción másica de los hornos estudiados, por lo que es necesario tener en cuenta esta consideración a la hora de interpretar los datos obtenidos.
 - Factor de emisión específico (mg/kg producto cocido), usada para comparar procesos diferentes entre ellos, independientemente de la producción real de cada uno.

De los datos de la tabla 5 se pueden realizar las siguientes matizaciones:

- El número de datos disponible para cada uno de los parámetros estudiados no coincide para los diferentes contaminantes considerados ya que en algunos casos no se disponía de toda la información necesaria para su obtención, como por ejemplo valores de caudal de gases o de producción de baldosas.
- Los datos pertenecientes a gres blanco y a gres porcelánico se han tratado de forma conjunta dado que sus emisiones poseen un comportamiento muy similar.

Distribución del número de datos considerados						
Contaminante	Parámetro estudiado	Nº Datos total	Azulejo		Gres	
			Rojo	Blanco	Rojo	Blanco
HF	Concentración (mg/Nm ³ al 18% de O ₂)	65	8	5	34	18
	Factor de emisión (g/h)	58	8	3	29	18
	Factor de emisión específico (mg/kg cocido)	50	8	4	21	17
HCl	Concentración (mg/Nm ³ al 18% de O ₂)	37	4	5	14	14
	Factor de emisión (g/h)	37	4	5	14	14
	Factor de emisión específico (mg/kg cocido)	24	2	3	12	7
SO ₂	Concentración (mg/Nm ³ al 18% de O ₂)	10	1	2	2	5
	Factor de emisión (g/h)	10	1	2	2	5
	Factor de emisión específico (mg/kg cocido)	10	1	2	2	5
NO _x	Concentración (mg/Nm ³ al 18% de O ₂)	35	5	4	13	13
	Factor de emisión (g/h)	23	3	3	5	12
	Factor de emisión específico (mg/kg cocido)	13	2	3	3	5

Tabla 5. Distribución del número de datos considerados durante el desarrollo del estudio.

5. RESULTADOS

5.1. Secado por atomización.

En la tabla 6 se presentan los resultados correspondientes a la emisión de compuestos ácidos en la etapa de atomización. Dado que los resultados obtenidos no presentan variaciones significativas en función de la utilización de cogeneración, ni del tipo de producto fabricado, se presentan de forma agrupada junto con los VLE-MTD, de forma que sea posible evaluar fácilmente la situación actual respecto a dichos valores.

Contaminante	Nº datos	Concentración máxima	BREF (VLE-MTD)
HF	5	<2	--
HCl	5	<25	--
SO ₂	5	<50	--
NO _x (como NO ₂)	5	<100	500 (cogeneración)

Tabla 6. Concentración de contaminantes ácidos durante el secado por atomización (mg/Nm³ al 18% de O₂ y gas seco).

A tenor de los resultados presentados en la tabla 6, se deduce que la emisión de contaminantes ácidos en la etapa de atomización es poco significativa, incluso para el caso del NO_x. En este sentido, cabe destacar que, en las instalaciones estudiadas, no se han encontrado grandes diferencias en la emisión de compuestos nitrogenados debida al uso de sistemas de cogeneración.

Los resultados obtenidos muestran una elevada homogeneidad debida, probablemente, a la baja temperatura que alcanza el interior del gránulo atomizado durante el secado, entre 50 y 60 °C, que no genera una descomposición térmica de las materias primas, tal y como ocurre en la etapa de cocción. Por este motivo, la falta de medidas en focos de granulado para la fabricación de azulejo blanco no se considera significativa. Los resultados obtenidos son consistentes con la información contenida en el Documento BREF de cerámica [14].

5.2. Hornos de cocción.

5.2.1. Concentración.

Los resultados correspondientes a los hornos de cocción, para los diferentes parámetros estudiados, se presentan en la figura 1 en forma de mediana (percentil 50). La mediana es considerada un estimador más robusto que la media aritmética, ya que los valores extremos tienen menos influencia sobre ella. Asimismo, en la figura se han representado los VLE-MTD aplicables a esta etapa de proceso.

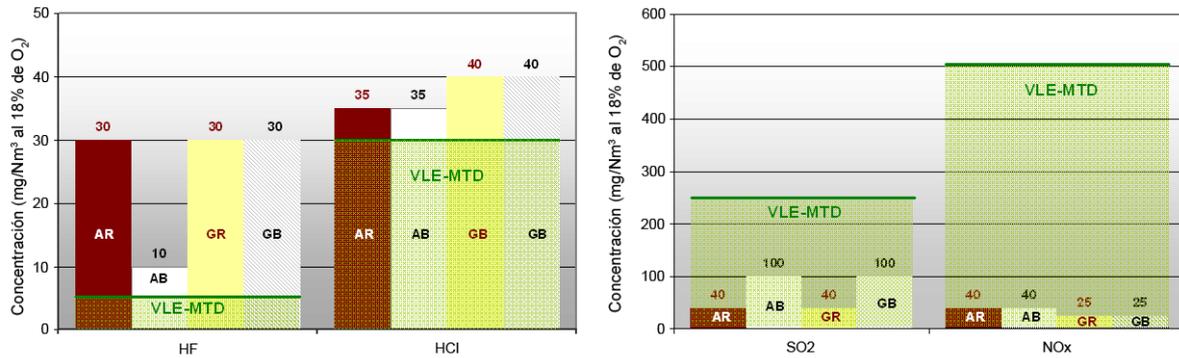


Figura 1. Mediana de la concentración de contaminantes ácidos para azulejo y gres (mg/Nm³ al 18% de O₂ y gas seco).

La emisión más significativa de los contaminantes ácidos estudiados en la etapa de cocción, corresponden al HF y al HCl en comparación con los diferentes VLE-MTD aplicables, lo que indica la necesidad de que dichas emisiones sean corregidas mediante la adopción de sistemas de depuración adecuados antes de su emisión a la atmósfera. Sin embargo, para el caso del azulejo blanco, es necesario estudiar esta necesidad de depuración en cada caso en particular puesto que su emisión es significativamente inferior a la registrada para el resto de productos.

Por su parte, la emisión de SO₂ y de NO_x en los intervalos estudiados es netamente inferior a los VLE-MTD propuestos para esta etapa de proceso.

5.2.2. Factores de emisión.

En este apartado se resumen los factores de emisión obtenidos en el presente estudio para la etapa de cocción. En la figura 2, se representan los factores de emisión (g/h). Estos valores dependen directamente de la producción másica de los hornos estudiados y es necesario tener en cuenta esta consideración a la hora de interpretar los resultados obtenidos. Mientras, en la figura 3 se representan los factores de emisión específico (mg/kg cocido).

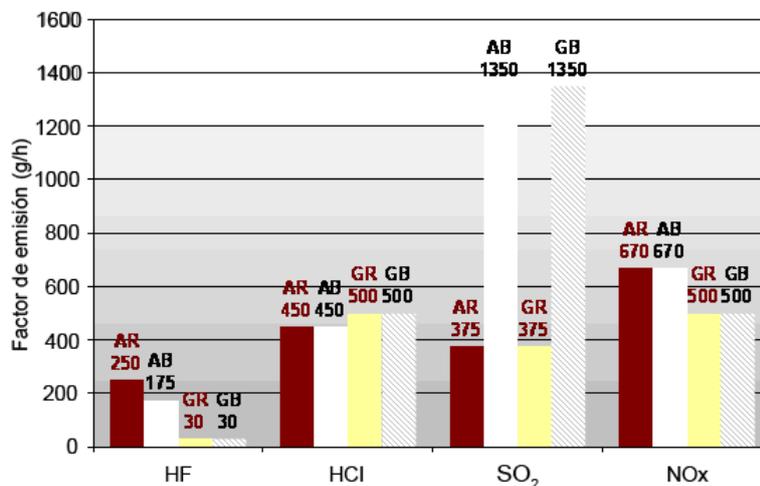


Figura 2. Mediana del Factor de emisión para azulejo y gres (g/h).

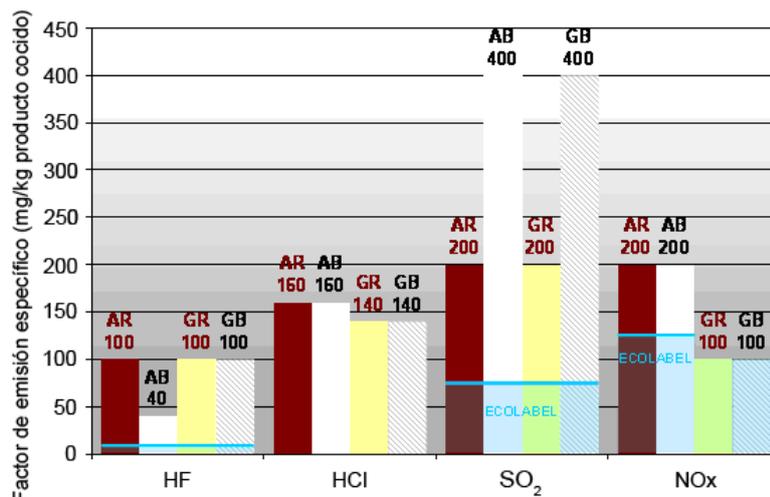


Figura 3. Mediana del Factor de emisión para azulejo y gres (mg/kg producto cocido).

En la figura 3 también se han incluido los criterios ecológicos establecidos para la concesión de la etiqueta ecológica de la UE a revestimientos rígidos (baldosas cerámicas). Se aprecia claramente que dichos criterios, en lo referente a las emisiones atmosféricas, son ciertamente restrictivos en comparación con los valores de emisión habituales para este tipo de productos.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados del estudio es posible obtener las siguientes conclusiones en función de la etapa de proceso estudiado:

- Secaderos por atomización:
 - No se han encontrado diferencias significativas entre las emisiones de compuestos ácidos de los diferentes tipos de producto estudiados, ni debidas al uso de turbinas de cogeneración.
 - La emisión de flúor y del resto de contaminantes ácidos en la etapa de secado por atomización es poco significativa si se comparan con los VLE-MTD establecidos en la actualidad en la UE.
 - Desde el punto de vista del control de las emisiones atmosféricas, y siempre que no existan cambios en el proceso que justifiquen su necesidad, es posible replantearse la necesidad de realizar controles periódicos de la emisión de SO₂ y de NO_x, debido a las bajas emisiones detectadas en estas instalaciones.
- Hornos de cocción:
 - La emisión de HF y HCl es la más significativa de los contaminantes ácidos durante la etapa de cocción en comparación con los diferentes VLE-MTD propuestos en el BREF de la UE. Los resultados indican la necesidad

de que dichas emisiones sean corregidas en su gran mayoría, mediante la adopción de medidas primarias y sistemas de depuración adecuados antes de su emisión a la atmósfera.

- La emisión de SO₂ y de NO_x en todas las empresas estudiadas es claramente inferior a los VLE-MTD aplicables a esta etapa de proceso, por lo que si no existen cambios de combustibles o de materias primas no se requiere ningún tipo de corrección.
- Se han determinado factores de emisión correspondientes a la etapa de cocción con unos rangos de variación estrechos para cada tipo de contaminante considerado en función, únicamente, del tipo de producto fabricado y sin considerar otras características del proceso de fabricación. La información obtenida se considera representativa de la situación actual del sector español de fabricación de baldosas cerámicas y puede ser utilizada para la elaboración periódica de informes medioambientales tales como PRTR y elaborar propuestas de límites en las sucesivas revisiones de los documentos BREF.

AGRADECIMIENTOS

En el presente estudio ha colaborado la Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos (ASCER) a través de sus asociados y mediante la financiación parcial del mismo a través del acuerdo de colaboración con ITC titulado **“Caracterización de las emisiones de contaminantes atmosféricos en la fabricación de baldosas cerámicas”** dentro del Plan de Competitividad de la Empresa Valenciana, periodo 2005-2007, financiado por la Generalitat Valenciana a través del Impiva.

Asimismo, los autores desean agradecer a todas las empresas participantes en el estudio su inestimable colaboración durante la realización del presente estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GONZÁLEZ, I.; APARICIO, P.; GALÁN, E.; FABBRI, B. A proposal for reducing F and Cl emission in the brick industry using new formulations. *App. Clay Sci.*, 22, 1-7, 2002.
- [2] GAZULLA, M.F.; GÓMEZ, P.; CABRERA, M.J.; MONFORT, E. Determinación de flúor en las arcillas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas. *Técnica Cerámica*, 243, 298-302, 1996.
- [3] A. BLASCO, A. ESCARDINO, G. BUSANI... Tratamiento de emisiones gaseosas efluentes líquidos y residuos sólidos de la industria cerámica. [S. I.]: Instituto de Tecnología Cerámica; Asociación de I, 1992.

- [4] BUSANI, G.; PALMONARI, C. E TIMELLINI, G. Piastrelle ceramiche e ambiente : emissioni gassose, acque, fanghi, rumore. Sassuolo: Edi.Cer, 1995.
- [5] FABBRI, B. Flúor en las arcillas: contenidos y mecanismos de emisión. *Cerám. Inf. (Esp)*, En: Especial Tecnargilla, 33-36, 1992.
- [6] REYMER, A.; JONG, J. DE Fluoride emission of ceramic products. En: Third Euro-Ceramics / edited by P. Durán and J.F. Fernández. Castellón: Faza Editrice Ibérica, v. 2, 1071-1076, 1993.
- [7] MONFORT, E.; GARCÍA-TEN, J.; CELADES, I.; GAZULLA, M.F.; GOMAR, S. Evolution of fluorine emissions during the fast firing of ceramic tile. *Appl. clay sci.*, 38, 250-258, 2008.
- [8] GARCÍA-TEN, J.; MONFORT, E.; GÓMEZ, M.P.; GOMAR, S. Influence of calcite content on fluorine compound emissions during ceramic tile firing. *J. ceram. proc. res.*, 7(1), 75-82, 2006.
- [9] CHIPERA, S.J.; BISH, D.L. Thermal evolution of fluorine from smectite and kaolinite. *Clays clay miner.*, 50 (1), 38-46, 2002.
- [10] MONFORT, E.; CELADES, I.; GOMAR, S.; GAZULLA, M.F.; ADAMS, H.; TULIP, J. Aplicación de un sistema de medida en continuo para el control de la emisión de HF. En: Actas del VIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. Vol.II, P.GI-401-413, 2004.
- [11] BROSANAN, D.A. Monitoring for Hydrogen Fluoride Emissions, *Ceram. Ind.*, 143 [1] 38-40, 1994.
- [12] L. NELMS, F. PRETORIUS, J.Q. RANNEY AND G.M. STOFFA, Study Rates HF Measurement Methods, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 74 [2] 42-47, 1995.
- [13] MONFORT, E.; GAZULLA, M.F.; ADAMS, H.; TULIP, J. Application of an on-line measurement system for HF emission control. In: Proceedings of the VIII World Congress on Ceramic Tile Quality. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. Vol II, 401-413, 2004.
- [14] Integrated pollution prevention and control (IPPC): Reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry: Sevilla: European commission. European IPPC Bureau, 2007.
- [15] Directiva 96/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación
- [16] Decisión de la Comisión, de 9 de julio de 2009, por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria a los revestimientos rígidos
- [17] MALLOL, G.; MONFORT, E.; BUSANI, G.; LEZAUN, J. Depuración de los gases de combustión en la Industria Cerámica: guía técnica. 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2001.