



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA TEXTIL Y PAPELERA

ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOY

TESIS DOCTORAL

VALORIZACIÓN DEL RESIDUO PROCEDENTE DEL PROCESO DE LA INYECCIÓN INDUSTRIAL DE ZÁMAK

Autor

Enrique J. AÑÓ MONTALVÁ

Directores

Rosa Fca. VERCHER PÉREZ

David GARCÍA SANOGUERA

(Noviembre 2015)

**A tota la meva familia, en especial
als meus pares, al meu germà i a Gumer**

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Rosa Fca. Vercher Pérez y el Dr. David García Sanoguera, su dedicación y paciencia, sin cuya diligencia no hubiera sido posible realizar de modo satisfactorio este trabajo.

También me gustaría agradecer a la Dra. Ana Amat Payá su apoyo y guía, sobretodo durante el inicio del proceso de doctorado.

No quisiera olvidarme de todos mis compañeros de AIJU, que de una u otra manera me han ayudado en la elaboración de este trabajo.

Tampoco quisiera dejar de agradecer a mis padres, su esfuerzo y dedicación para darme la oportunidad de haber llegado hasta aquí.

“Valorización del residuo procedente del proceso de la inyección industrial de zámak”

RESUMEN

En la actual situación de recesión económica, cualquier actividad industrial debe tender a optimizar el uso de sus recursos y por tanto a incrementar su competitividad. En esta línea se enmarcan los objetivos previstos por las Directivas Marco Europeas en Medio Ambiente, ya que existe una imperiosa necesidad de aplicar los conceptos de la Economía Circular, por los que se pretende minimizar la generación de residuos, ya que esto supone un desaprovechamiento de los recursos.

Siguiendo esta finalidad, se enmarca la presente investigación, en la que se ha identificado dentro de un sector tan representativo e importante de la Comunidad Valenciana, como lo es el juguete, producto infantil y ocio, un proceso industrial con mucho potencial de mejora. Este proceso industrial es la transformación de aleaciones metálicas no férreas, como la inyección de zámak (aleación de zinc, aluminio, magnesio y cobre principalmente). Derivado de este proceso industrial se han identificado dos familias de residuos, una constituida por una única fracción metálica y otra constituida por una mezcla de fracciones metálicas y poliméricas.

Con respecto a la primera familia, se ha demostrado la viabilidad técnica de obtener partiendo de estos residuos, un subproducto de enorme valor añadido como es el óxido de zinc y que tiene un enorme potencial de uso en multitud de aplicaciones industriales.

Con respecto a la segunda familia, se ha visto la complejidad que supone la valorización de esta tipología de residuos, debido a su mezcla polimérica y metálica. No obstante se han establecido las primeras bases para futuros estudios que ahonden en estos residuos. Además, se ha conseguido un hito importante, al definir un protocolo que permite descatalogar esta familia de residuos y que facilita a las empresas que los generen, un modo alternativo de gestión como residuo no peligroso, abaratando por tanto los costes de gestión. Por otra parte se ha validado el uso directo de estos residuos (lodos de vibrado) como cargas en la formulación de LDPE, en donde se ha visto como influyen de manera satisfactoria en las propiedades mecánicas, térmicas y colorimétricas del material.

Del óxido de zinc obtenido por valorización material de los residuos de la primera familia (sólo fracción metálica) se ha caracterizado su composición y propiedades físicas y químicas. Y esto ha llevado a poder realizar dos validaciones satisfactorias en aplicaciones industriales dentro de un sector tan restrictivo como es el sector cerámico y que corresponden a la síntesis de fritas y a la síntesis de colorantes.

Como conclusión de la investigación se puede decir que existe un nicho por explotar industrialmente muy importante y que corresponde a la valoración de muchos residuos industriales que actualmente se están depositando en vertederos de seguridad, como el caso estudiado, y que por tanto se desaprovechan los recursos contenidos en ellos.

“Valorització del residu procedent del procés de la injecció industrial de zàmak”

RESUM

En l'actual situació de recessió econòmica, qualsevol activitat industrial ha de tendir a optimitzar l'ús dels seus recursos i per tant a incrementar la seua competitivitat. En esta línia s'emmarquen els objectius previstos per les Directives Marc Europees en Medi Ambient, ja que hi ha una imperiosa necessitat d'aplicar els conceptes de l'Economia Circular, pels que es pretén minimitzar la generació de residus, ja que açò suposa un desaprofitament dels recursos.

Seguint aquesta finalitat, s'emmarca la present investigació, en la que s'ha identificat dins d'un sector tan representatiu i important de la Comunitat Valenciana, com ho és el joguet, producte infantil i oci, un procés industrial amb molt potencial de millora. Aquest procés industrial és la transformació d'aliatges metàl·lics no fèrries, com la injecció de zàmak (aliatge de zinc, alumini, magnesi i coure principalment). Com a conseqüència d'aquest procés industrial s'han identificat dos famílies de residus, una constituïda per una única fracció metàl·lica i una altra constituïda per una mescla de fraccions metàl·liques i poliméricas.

Respecte a la primera família, s'ha demostrat la viabilitat tècnica d'obtindre partint d'aquestos residus, un subproducte d'enorme valor afegit com és l'òxid de zinc i que té un enorme potencial d'ús en multitud d'aplicacions industrials.

Respecte a la segona família, s'ha vist la complexitat que suposa la valorització d'aquesta tipologia de residus, degut a la mescla polimèrica i metàl·lica. No obstant s'han establert les primeres bases per a futurs estudis que aprofundisquen en aquestos residus. A més, s'ha aconseguit una fita important, al definir un protocol que permet descatalogar aquesta família de residus i que per tant, facilita a les empreses que els generen, una alternativa en la manera de gestió com a residu no perillós, abaratint per tant els costos de gestió. D'altra banda s'ha validat l'ús directe d'aquestos residus (fangs de vibrat) com a càrregues en la formulació de LDPE, on s'ha vist com influïxen de manera satisfactòria en les propietats mecàniques, tèrmiques i colorimètriques del material.

De l'òxid de zinc obtingut per valorització material dels residus de la primera família (només fracció metàl·lica) s'ha caracteritzat la seua composició i propietats físiques i químiques. I açò ha portat a poder realitzar dos validacions satisfactòries en aplicacions industrials dins d'un sector tan restrictiu com és el sector ceràmic i que corresponen a la síntesi de frites i a la síntesi de colorants.

Com a conclusió de la investigació es pot dir que hi ha un nínxol per explotar industrialment molt important i que correspon a la valorització de molts residus industrials que actualment s'estan depositant en abocadors de seguretat, com el cas estudiat, i que per tant es desaprofiten els recursos continguts en ells.

“Recovering waste from zamak injection industrial process”

ABSTRACT

In the current economic downturn, any industrial activity should aim to optimize the use of its resources and thus to increase their competitiveness. In this line, Environment's European Reference Directives set their objectives, because there is a pressing need to apply the concepts of circular economy, for which it is intended to minimize waste generation, because this is a waste of the resources.

This research is framed according to this purpose. In this case, it has been identified within a representative and important sector of Valencian Region, such as the toy, childish and leisure product, an industrial process with great potential for improvement. This industrial process is the transformation of non-ferrous metal alloys, such as injection of Zamak (zinc alloy, aluminum, magnesium and copper mainly). Two waste groups have been identified due to this industrial process. The first group is a single metallic fraction and the second one consists in a mixture of metal and polymer fraction.

Regarding the first group, it has been demonstrated the technical feasibility to obtain a great added value byproduct such as zinc oxide with enormous potential for use in many industrial applications.

Regarding the second group, it has been seen the complexity of the valorisation of this type of waste, due to its polymeric and metallic mixture. However, first conclusions have been established to improve in future studies. Furthermore, it has been achieved an important milestone, such as determining a protocol which lets obtain uncataloged waste and provides to generating companies, an alternative and cheaper method of management as non-hazardous waste. Moreover, direct use of these residues (sludge vibrated), it has been validated such as fillers in LDPE formulation, where it has been seen as influencing satisfactorily in the mechanical, thermal and colorimetric properties of the material.

Zinc oxide, obtained by valorization of the first group (only metallic fraction), has been characterized its composition and physical and chemical properties. And this has led to make two successful validations in ceramic applications (frits and dyes synthesis).

To conclude the researching, we can say that there is an important niche to be exploited industrially and which corresponds to the value of many industrial waste currently being landfilled, as the case studied, and therefore resources contained therein are wasted.

| | |
|---|-----------|
| I. INTRODUCCIÓN | 17 |
| 1. Contexto | 19 |
| 2. Descripción del tejido industrial de la Foia de Castalla | 21 |
| 2.1. Antecedentes | 21 |
| 2.2. Localización territorial | 22 |
| 2.3. Actividades del tejido industrial..... | 23 |
| 3. Problemática ambiental..... | 27 |
| 3.1. Diagnóstico ambiental del sector..... | 27 |
| 3.2. Residuos | 28 |
| 3.3. Vertidos / aguas residuales | 33 |
| 3.4. Envases y embalajes..... | 35 |
| 3.5. Emisiones atmosféricas..... | 36 |
| 3.6. Contaminación acústica..... | 37 |
| 3.7. Legionella..... | 38 |
| 3.8. Contaminación de suelos | 38 |
| 3.9. Policlorobifenilos (PCB's) y policloroterfenilos (PCT's) | 39 |
| 3.10. Consumo de recursos (agua y energía) | 39 |
| 3.11. Energías renovables | 41 |
| 3.12. Ecodiseño | 41 |
| 4. Proceso productivo de inyección de piezas de zámak | 43 |
| 4.1. Descripción | 43 |
| 4.2. Tipología y descripción residuos generados | 45 |
| 5. La importancia de la valorización del zinc | 50 |
| 5.1. El zámak y el zinc | 50 |
| 5.2. Descripción y propiedades del oxido de zinc | 55 |
| 5.3. El oxido de zinc: aplicaciones..... | 56 |
| 5.4. Obtención industrial del óxido de zinc | 60 |
| II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN | 63 |
| 1. Objetivos | 65 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 2. | Planificación de la investigación..... | 66 |
| 2.1. | Estudio diagnóstico ambiental del sector/tejido industrial | 66 |
| 2.2. | Recogida de muestras y caracterización de residuos | 66 |
| 2.3. | Definición de un protocolo de descatalogación | 67 |
| 2.4. | Definición y experimentación de técnicas para la valorización de residuos | 67 |
| 2.5. | Definición y validación de aplicaciones de los residuos y de los subproductos obtenidos | 68 |
| III. | EXPERIMENTAL | 69 |
| 1. | Materiales | 71 |
| 1.1. | Polietileno de baja densidad (LDPE)..... | 71 |
| 1.2. | Óxido de zinc (ZnO)..... | 72 |
| 2. | Equipos..... | 74 |
| 2.1. | Espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR | 75 |
| 2.2. | Analizador de humedad Cobos FD 720 | 76 |
| 2.3. | Equipo TA INSTRUMENT TGA Q500 | 76 |
| 2.4. | Planta piloto de sublimación por arco voltaico | 77 |
| 2.5. | Equipo simultáneo TG-DTA / EM (TG-DTA Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF/1600 / EM Pfeiffer Vacuum THERMOSTAR GSD301T) | 80 |
| 2.6. | Equipo ICP-M modelo ELAN DRC-e PERKIN ELMER | 80 |
| 2.7. | Máquina de inyección modelo Mateu&Solé Meteor 270/75 | 81 |
| 2.8. | Máquina de extrusión de doble husillo co-rotante | 81 |
| 2.9. | Máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30..... | 82 |
| 2.10. | Máquina de impacto Charpy METROTEC | 82 |
| 2.11. | Durómetro Shore D..... | 83 |
| 2.12. | Simulador solar UVASPOT1000RF2..... | 83 |
| 2.13. | Equipo DSC METLER-TOLEDO 821 | 83 |
| 2.14. | Espectrofotómetro ColorFlex 45°/0° | 83 |
| 3. | Procedimientos y métodos | 84 |
| 3.1. | Estudio diagnóstico ambiental del sector y análisis DAFO-CAME de resultados..... | 84 |
| 3.2. | Recogida de muestras y caracterización de residuos | 86 |
| 3.3. | Descatalogación de residuos peligrosos | 88 |
| 3.4. | Experimentación de técnicas para valorización de residuos..... | 91 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| 3.5. | Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos..... | 100 |
| IV. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 115 |
| 1. | Diagnóstico ambiental del sector | 116 |
| 2. | Recogida de muestras y caracterización..... | 124 |
| 2.1. | Espectroscopía Infrarroja..... | 126 |
| 2.2. | Análisis de humedad | 132 |
| 2.3. | Termogravimetría (TG)..... | 133 |
| 2.4. | Fluorescencia rayos X | 141 |
| 3. | Descatalogación de residuos peligrosos | 152 |
| 4. | Valorización de residuos..... | 154 |
| 5. | Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos | 175 |
| 5.1. | Aplicaciones sector plástico: formulación de polietileno de baja densidad | 175 |
| 5.1.1. | Lodo de vibrado con restos de moletas de urea-formaldehído como carga | 176 |
| 5.1.2. | Lodo de vibrado con restos de moletas de poliéster como carga..... | 207 |
| 5.2. | Aplicaciones sector cerámico: síntesis de fritas | 237 |
| 5.3. | Aplicaciones sector cerámico: síntesis de colorantes | 250 |
| 5.3.1. | Willemita dopada con cobalto..... | 250 |
| 5.3.2. | Espinela de Zn, Al y Cr..... | 253 |
| V. | CONCLUSIONES | 257 |
| VI. | LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS..... | 269 |
| VII. | REFERENCIAS..... | 277 |
| VIII. | APÉNDICES | 283 |
| 1. | Listado de Tablas..... | 285 |
| 2. | Listado de Figuras | 289 |

I. INTRODUCCIÓN

1. Contexto

Durante las últimas décadas, tanto a nivel europeo como nacional, se han ido desarrollando multitud de iniciativas industriales encauzadas a la integración de la gestión ambiental dentro de la gestión global de las empresas, a la par que se han ido imponiendo legislaciones cada vez más específicas, que abarcan todo el espectro de aspectos ambientales derivados de los distintos procesos industriales.

El sector juguete, producto infantil y ocio, y en concreto el tejido industrial de la “Foia de Castalla”, como muestra representativa de dicho sector, ha ido sensibilizándose para incorporar todo este tipo de iniciativas de integración ambiental a lo largo de estos últimos años. Es por ello que se ha alcanzado un elevado grado de compromiso individual que debe aprovecharse como una buena base sobre la que se pueden emprender iniciativas colectivas de mejora de su eficiencia ambiental.

Por otra parte y teniendo en cuenta el actual marco económico de recesión, el tejido empresarial requiere de mecanismos que permitan hacerle frente. Desde un punto de vista económico la adquisición de materias primas y el uso de recursos es uno de los “caballos de batalla”, sobre los que se pueden implementar medidas correctivas y/o preventivas que redunden en un fortalecimiento del tejido industrial y ayuden a vislumbrar un poco de claridad al final del túnel que supone la actual situación económica.

Muestra de estos avances han sido una serie de estudios, proyectos e iniciativas de mejora, que desde mediados de los años noventa e impulsados desde la Asociación de Investigación de la Industria del Juguete, Conexas y Afines (AIJU), han permitido a las empresas del tejido industrial de la zona con mayor impacto ambiental (residuos, vertidos, emisiones atmosféricas, legionella,...) abordar sus problemáticas. De este modo las empresas de forma coordinada, se han concienciado y han llevado a cabo proyectos de mejora adaptados a sus necesidades, como la incorporación de tecnologías limpias. En algunos casos se llegó a determinar que era viable obtener reducciones de hasta un 80% en vertidos y en consumos de agua para obtener una calidad de producto equivalente e incluso mejor que las requeridas inicialmente por el cliente. El tratamiento localizado en cada una de las empresas permitía en gran medida la eliminación de las problemáticas de residuos y vertidos existentes. Con ello se establecieron garantías suficientes para el funcionamiento y mejora de las depuradoras de aguas residuales (EDAR) de los municipios de la “Foia”, así como permitieron la clausura de un vertedero de residuos industriales que estuvo operando de forma irregular en la “Foia” hasta finales de los noventa.

Dentro de este contexto, la Asociación de Investigación de la Industria del Juguete, Conexas y Afines (AIJU) y en concreto el autor de esta tesis doctoral, como

responsable del Área de Procesos y Productos Sostenibles de la Unidad Técnica de Innovación y Sostenibilidad de AIJU, continúa en su afán por paliar problemáticas ambientales del sector y como apoyo tecnológico, continúa definiendo líneas de actuación innovadoras-estratégicas y que contemplan la sostenibilidad, como elemento importante (**I+D+i+S**), y en las que AIJU sigue siendo el motor tecnológico ambiental del sector y de las empresas locales.

Dentro de estas actividades, se incluye la descrita en la presente tesis, por la que se estudia en profundidad el tejido industrial del sector producto infantil y ocio, y se estudia la viabilidad de la valorización y/o descatalogación de los residuos procedentes de un proceso industrial tipo del sector, como lo es la transformación metálica mediante la inyección de piezas de aleaciones metálicas no férreas (zámak). Es por ello y siguiendo el planning descrito en el apartado “*II.2 Planificación de la investigación*”, que a continuación se describe la casuística del sector, su problemática ambiental, los detalles del proceso industrial de la inyección de piezas de zámak y la importancia de la valorización del zinc y su recuperación en óxido de zinc. Posteriormente se detallan todas las tareas desarrolladas, que han permitido estudiar y experimentar diversas técnicas para valorizar algunos de estos residuos. Y finalmente para concluir, se describen todos los ensayos realizados y que permiten vislumbrar la viabilidad de los subproductos obtenidos con dicha valorización, en diversas aplicaciones dentro de la industria del plástico como de la cerámica.

2. Descripción del tejido industrial de la Foia de Castalla

2.1. Antecedentes

La presente tesis abarca una problemática ambiental muy característica, como es generación de los residuos industriales del área geográfica de la “Foia de Castalla” representada en la Figura 1, conocida también como el “Valle del Juguete”, ya que ha estado marcada históricamente por la fabricación de juguetes, como principal motor económico. Aunque en la actualidad y debido al emprendurismo y a la adaptabilidad de los empresarios del sector de los últimos años, las actividades industriales se han diversificado considerablemente y por tanto también lo han hecho los sectores a los que se dirigen.



Figura 1. Ubicación geográfica de la Foia de Castalla.

Para entender el tejido industrial que se desarrolla en esta área geográfica, constituida por un valle cerrado de la montaña alicantina, cabe tener en cuenta que es una subcomarca natural situada en la comarca de l'Alcoià, al sur de los parques naturales de la sierra de Mariola y la Font Roja y que comprende el curso alto del “riu Verd” o “Montnegre”, que riega la huerta de l'Alacantí. La capital histórica es Castalla y los otros municipios que la forman son Ibi, Tibi y Onil. La población total de los municipios de la Foia es cercana a los 45.000 habitantes. El núcleo urbano más poblado es la villa de Ibi.

La base económica tradicional ha sido la agricultura de secano con áreas de huerta en zonas más próximas a ríos y fuentes. Aunque se puede decir que hace un siglo desde que se inició la actividad de fabricación de los primeros juguetes de hojalata y muñecas por parte de los primeros emprendedores y pioneros, algunos de los cuales llegaron a constituir empresas tan emblemáticas como Paya Hermanos, Famosa y Rico, debido a ello, la comarca ha tenido una estrecha relación con las actividades del sector juguetero. Pero fue a partir de los años sesenta cuando se produjo un salto cuantitativo importante, convirtiéndose en una zona muy industrializada, destacando

por la **fabricación de juguetes**, principalmente en Ibi y Onil. Aunque las sucesivas crisis y los fenómenos asociados a la globalización han ido afectando de forma severa al juguete, y el tejido industrial se ha ido **diversificando hacia sectores como el plástico, el metal, el tratamiento de superficies** y como empresas auxiliares proveedoras de otros sectores y empresas con producto propio (mueble, construcción, material eléctrico/luminarias,...).

También hay que tener en cuenta que en los últimos años la influencia ejercida por las nuevas autovías han convertido la “Foia” en un nodo logístico con ramales directos a Madrid, Alicante y Valencia, ello ha provocado que la “Foia” se haya convertido en un emplazamiento con unas facilidades de comunicación y logística que sumados a su diversificación y capacidad de servicios industriales, tenga un gran atractivo para las inversiones fabriles, produciéndose en la última década un enorme crecimiento de la superficie de los polígonos industriales de Onil, Castalla, Ibi y Tibi.

2.2. Localización territorial

Debido al importante número de núcleos industriales que incluye esta área, hay que tener en cuenta cada población con sus correspondientes polígonos industriales. En la Figura 2, se puede apreciar la elevada cantidad de polígonos existentes, 15 en total y que representan el tejido industrial de la zona, destacando el municipio de Ibi con mayor número con 7:



Figura 2. Distribución de polígonos por poblaciones.

2.3. Actividades del tejido industrial

Según la información facilitada por la Cámara de Comercio de Alicante, a fecha de octubre de 2014 el censo de empresas que constituían el tejido industrial de la “Foia de Castalla” era el que se detalla en la Figura 3 y en donde se aprecia que Ibi es el municipio con mayor número de empresas con más de 300 empresas:

| POBLACIÓN | Nº EMPRESAS |
|----------------|-------------|
| IBI _____ | 326 |
| CASTALLA _____ | 106 |
| ONIL _____ | 112 |
| TIBI _____ | 13 |
| TOTAL | 557 |

Figura 3. Distribución de empresas por poblaciones.

Este medio millar de empresas representan 22 categorías según el Impuesto de Actividades Económicas (IAE). A continuación (Figura 4 y Figura 5) se indica la equivalencia del código IAE con el Código Nacional de Actividades Económicas (CNAE) para facilitar su comprensión y así poder desglosar mejor estas actividades industriales:

| IAE | CNAE'93 (1) | CNAE'2009 (2) |
|---|--|--|
| 223 Fabricación de tubos de acero. | 27.221 Producción de tubos de acero. | 24.20 Fabricación de tubos, tuberías, perfiles huecos y sus accesorios, de acero. |
| 225.9 Producción y primera transformación de otros metales no férreos. | 27.450 Producción y primera transformación de otros metales no férreos. | 24.45 Producción de otros metales no férreos. |
| 251.4 Fabricación de primeras materias plásticas (MASTERBACH). | 24.160 Fabricación de primeras materias plásticas. | 20.16 Fabricación de plásticos en formas primarias. |
| 311.2 Fundición de piezas de metales no férreos y sus aleaciones. | 27.540 Fundición de otros metales no férreos. | 24.54 Fundición de otros metales no férreos. |
| 312 Forja, estampado, embutición, troquelado, corte y repulsado. | 28.401 Forja y estampación de metales. | 25.50 Forja, estampación y embutición de metales; metalurgia de polvos. |
| 313 Tratamiento y recubrimiento de los metales. | 28.510 Tratamiento y revestimiento de metales. | 25.61 Tratamiento y revestimiento de metales. |
| 316 Fabricación de herramientas y artículos acabados en metales, con exclusión de material eléctrico. | 28.630 Fabricación de cerraduras y herrajes. 28.740 Fabricación de pernos, tornillos, cadenas y muelles. 28.720 Fabricación de envases y embalajes ligeros, en metal. 29.510 Fabricación de maquinaria para la industria metalúrgica. | 25.72 Fabricación de cerraduras y herrajes. 25.92 Fabricación de envases y embalajes metálicos ligeros. 25.93 Fabricación de productos de alambre, cadenas y muelles. 25.94 Fabricación de pernos y productos de tornillería. 28.91 Fabricación de maquinaria para la industria metalúrgica. 33.12 Reparación de maquinaria. 33.20 Instalación de máquinas y equipos industriales. |
| 342 Fabricación de material eléctrico de utilización y equipamiento. | 31.100 Fabricación de motores eléctricos, transformadores y generadores. | 27.11 Fabricación de motores, generadores y transformadores eléctricos. |
| 346 Fabricación de lámparas y material de alumbrado. | 31.502 Fabricación de aparatos de iluminación. | 27.40 Fabricación de lámparas y aparatos eléctricos de iluminación. |
| 354 Fabricación de componentes electrónicos y circuitos integrados. | 32.100 Fabricación de válvulas, tubos y otros componentes electrónicos. | 26.11 Fabricación de componentes electrónicos. 26.12 Fabricación de circuitos impresos ensamblados. 27.90 Fabricación de otro material y equipo eléctrico. |

Figura 4. Categorías por IAE y CNAE (1 de 2).

| IAE | CNAE'93 (1) | CNAE'2009 (2) |
|---|---|--|
| 461 Aserado y preparación industrial de la madera (aserrado, cepillado, pulido, lavado, etc.). | 20.101 Aserado y cepillado de la madera. | 16.10 Aserado y cepillado de la madera. |
| 464 Fabricación de envases y embalajes de madera. | 16.24 Fabricación de envases y embalajes de madera. | 20.400 Fabricación de envases y embalajes de madera. |
| 465 Fabricación de objetos diversos de madera (excepto muebles). | 20.510 Fabricación de otros productos de madera. | 16.29 Fabricación de otros productos de madera; artículos de corcho, cestería y espartería. |
| 468.2 Fabricación de mobiliario de madera escolar y de oficina. | 36.120 Fabricación de muebles de oficina y establecimientos comerciales. | 31.01 Fabricación de muebles de oficina y de establecimientos comerciales. |
| 473 Transformación de papel y cartón. | 21.210 Fabricación de papel y cartón ondulado; fabricación de envases y embalajes de papel y cartón. | 17.21 Fabricación de papel y cartón ondulado; fabricación de envases y embalajes de papel y cartón. |
| 474 Artes gráficas (impresión gráfica). | 22.220 Otras actividades de impresión. | 18.12 Otras actividades de impresión y artes gráficas. |
| 482 Transformación de materias plásticas. | 25.210 Fabricación de placas, hojas, tubos y perfiles de materias plásticas. 25.241 Fabricación de productos diversos en materias plásticas. | 22.21 Fabricación de placas, hojas, tubos y perfiles de plástico. 22.29 Fabricación de otros productos de plástico. |
| 494.1 Fabricación de juegos, juguetes y artículos de puericultura. | 36.500 Fabricación de juegos y juguetes. | 32.40 Fabricación de juegos y juguetes. |
| 615.4 Comercio al por mayor de aparatos y material radioeléctricos y electrónicos. | 51.430 Comercio al por mayor de aparatos electrodomésticos y de aparatos de radio y televisión. | 46.52 Comercio al por mayor de equipos electrónicos y de telecomunicaciones y sus componentes. |
| 617.3 Comercio al por mayor de madera y corcho. | 51.531 Comercio al por mayor de madera. | 46.73 Comercio al por mayor de madera, materiales de construcción y aparatos sanitarios. |
| 619 Comercio al por mayor: juguetes y artículos de deporte, artículos de papelería y escritorio,... | 51.472 Comercio al por mayor de juegos y juguetes. 51.471 Comercio al por mayor de artículos de papelería, libros y similares. | 46.49 Comercio al por mayor de otros artículos de uso doméstico. |
| 623 Recuperación y comercio de residuos fuera de establecimiento permanente. | 51.572 Comercio al por mayor de otros productos de desecho. | 46.77 Comercio al por mayor de chatarra y productos de desecho. |

(1) CNAE'93: Codificación empleada hasta la entrada en vigor del CNAE'2009.
(2) CNAE'2009: La última actualización del CNAE entró en vigencia el 1 de enero de 2009, según lo dispuesto en el Real Decreto 475/2007, de 13 de abril de 2007, por el que se aprobó la Clasificación Nacional de Actividades Económicas 2009 (CNAE-2009).

Figura 5. Categorías por IAE y CNAE (2 de 2).

Posteriormente y para la mejor comprensión del estudio diagnóstico inicial realizado del sector, se definieron los siguientes procesos productivos tipo que son los que se consideraban más representativos dentro del tejido industrial:

- Transformación de plástico (inyección, extrusión, soplado y rotomoldeo).
- Transformación de metales (matricería, inyección de zámak, tornillos, producción y conformado de tubo de acero,...).
- Transformación de madera.
- Recubrimientos superficiales (pintura y tratamiento galvánico).
- Acabados finales (artes gráficas), envasado y comercialización.

Además, para el tratamiento de los datos, se desglosaron las actividades industriales (IAE/CNAE) según sus procesos productivos tipo (Figura 6). Para ello se tuvo en cuenta que muchas de las empresas que disponían de producto propio, podían

requerir de varios procesos productivos (p.ej.: empresa correspondiente al CNAE “36.5 juegos y juguetes” con proceso de transformación de plástico por inyección y conformado de tubo, empresa correspondiente al CNAE “31.5 aparatos de iluminación (luminarias)” con proceso de transformación de plástico por inyección y transformación de metal (troquelado de aluminio,...), por lo que los aspectos ambientales (residuos, vertidos,...) derivados de estas actividades se distribuyeron equitativamente según los procesos productivos.

Por otra parte, muchas de las empresas disponían de un único proceso productivo, con lo que la interrelación entre las actividades económicas y los procesos productivos quedaba detallada según se indica en la siguiente tabla:

| PROCESOS PRODUCTIVOS | IAE |
|---|--|
| Transformación de plástico (inyección, extrusión, soplado y rotomoldeo). | 251.4 Fabricación de primeras materias plásticas (MASTERBACH). 346 Fabricación de lámparas y material de alumbrado. 354 Fabricación de componentes electrónicos y circuitos integrados. 482 Transformación de materias plásticas. 494.1 Fabricación de juegos, juguetes y artículos de puericultura. |
| Transformación de metales (matrickería, inyección de zamak, tornillos, producción y conformado de tubo de acero...). | 223 Fabricación de tubos de acero. 225.9 Producción y primera transformación de otros metales no féreos. 311.2 Fundición de piezas de metales no féreos y sus aleaciones. 312 Forja, estampado, embutición, troquelado, corte y repulsado. 316 Fabricación de herramientas y artículos acabados en metales, con exclusión de material eléctrico. |
| Transformación de madera. | 342 Fabricación de material eléctrico de utilización y equipamiento. 461 Aserrado y preparación industrial de la madera (aserrado, cepillado, pulido, lavado, etc.). 464 Fabricación de envases y embalajes de madera. 465 Fabricación de objetos diversos de madera (excepto muebles). 468.2 Fabricación de mobiliario de madera escolar y de oficina. |
| Recubrimientos superficiales (pintura y tratamiento galvanico). | 313 Tratamiento y recubrimiento de los metales. |
| Acabados finales, envasado y comercialización. | 473 Transformación de papel y cartón. 474 Artes graficas (impresión grafica). 615.4 Comercio al por mayor de aparatos y material radioeléctricos y electrónicos. 617.3 Comercio al por mayor de madera y corcho. 619 Comercio al por mayor: juguetes y artículos de deporte, artículos de papelería y escritorio,... 623 Recuperación y comercio de residuos fuera de establecimiento permanente. |

Figura 6. Distribución de actividades por IAE.

3. Problemática ambiental

3.1. Diagnóstico ambiental del sector

Como ya se ha comentado, el diagnóstico ambiental del sector fue realizado, como punto de partida a esta tesis, y se llevó a cabo a través de cuestionarios a empresas tal y como se indica en el apartado “III.3.1 Estudio diagnóstico ambiental del sector y análisis DAFO-CAME de resultados” de este documento. Para ello se contó con la participación desinteresada de muchas de las empresas con las que se colabora día a día.

Como una de las primeras conclusiones del estudio diagnóstico realizado, se puede decir que en el tejido industrial de la zona, destacan aquellas empresas con procesos de transformación de plástico y de metal como los más representativos, ya que más de tres cuartas partes de las empresas requieren de estos procesos para su fabricación diaria. En cuanto a la distribución del resto de procesos industriales, queda de la siguiente manera (Figura 7):

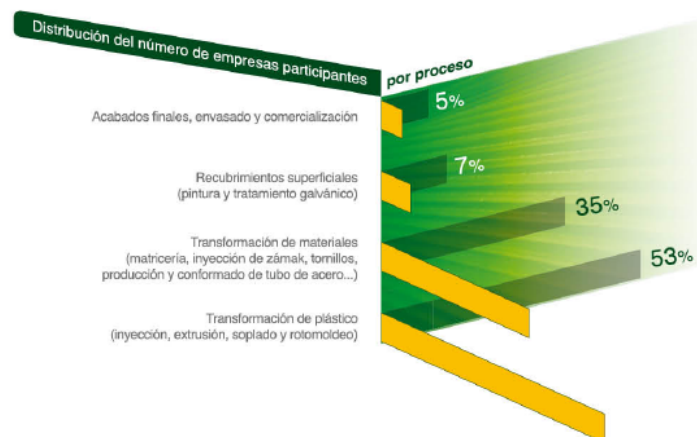


Figura 7. Distribución de procesos productivos.

En apartados posteriores se desglosa la información más importante obtenida del citado diagnóstico ambiental por aspectos ambientales. Aunque como primer detalle importante se puede destacar la elevada concienciación/sensibilización ambiental del sector, ya que más del 90% de las empresas encuestadas declararon ser conocedoras de la legislación ambiental que les resulta de aplicación.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la actual legislación ambiental está estructurada por aspectos ambientales (residuos, vertidos, emisiones atmosféricas,

suelos, acústica,...), y ésta es la misma estructura en la que se presentan la información obtenida con el diagnóstico realizado.

3.2. Residuos

Es por ello que dentro de la familia de los residuos, la legislación ambiental distingue dos categorías: residuos no peligrosos y residuos peligrosos.

RESIDUOS NO PELIGROSOS

El papel y cartón es el residuo no peligroso que para la gran mayoría de las empresas encuestadas es el que más se genera según proceso productivo, siéndolo por ejemplo para el 66% de las empresas con transformación de plástico, tal y como apreciarse en los siguientes gráficos (Figura 8).

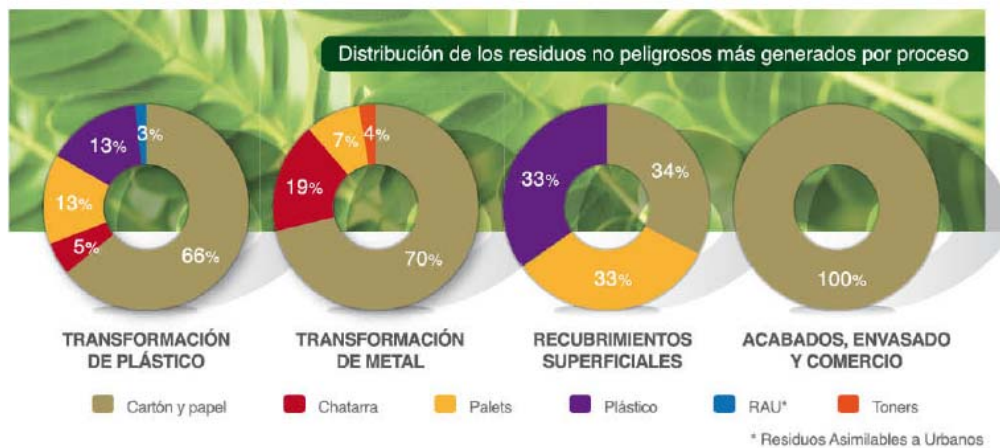


Figura 8. Distribución de residuos no peligrosos por proceso.

Por procesos productivos, las cantidades generadas de los más representativos en términos medios, son las siguientes (Figura 9):

| PROCESO | CANTIDAD |
|--------------------------------------|--|
| Transformación de plástico | Cartón y papel: 9.800 kg/empresa Palets: 24.400 kg/empresa Plástico: 4.300 kg/empresa |
| Transformación de metal | Cartón y papel: 11.000 kg/empresa Chatarra: 500.000 kg/empresa Palets: 37.500 kg/empresa |
| Recubrimientos superficiales | Cartón y papel: 2.000 kg/empresa Plástico: 43.000 kg/empresa |
| Acabado, envasado y comercialización | Cartón y papel: 23.000 kg/empresa |

Figura 9. Generación residuos no peligrosos.

El espacio requerido para el almacenamiento de estos residuos previo a su adecuada gestión, es la principal problemática para más del 70% de las empresas del tejido industrial. El resto de problemáticas ambientales asociadas, siguen la siguiente distribución (Figura 10):

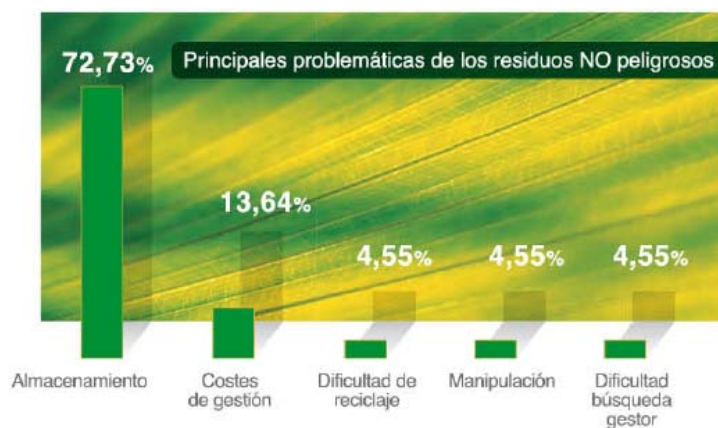


Figura 10. Problemáticas residuos no peligrosos.

RESIDUOS PELIGROSOS

Aproximadamente el 90% de las empresas encuestadas declara realizar una adecuada segregación de los residuos peligrosos y que no los mezcla con los residuos no peligrosos.

Los residuos peligrosos de mayor generación son principalmente los aceites hidráulicos, los lodos físico-químicos y los **lodos de vibrado** procedentes de los tratamientos de aguas residuales de los procesos de recubrimiento superficial y de la inyección de zámak respectivamente. Esto ya es indicativo de la necesidad y del potencial que tienen estos residuos y que motivan la realización de esta tesis.

En concreto más del 60% de las empresas que disponen de proceso de transformación de plásticos declara que el residuo peligroso que más genera es el de los aceites hidráulicos usados. A continuación (Figura 11, Figura 12, Figura 13 y Figura 14) se detalla los resultados obtenidos para cada uno de los procesos productivos. En la Figura 12 y Figura 13, se puede deducir que los lodos en general, procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales industriales, tienen un enorme potencial de valorización, ya que en la actualidad se están depositando en vertederos de seguridad, desperdiándose los recursos en ellos contenidos, con lo que los procesos industriales de transformación metálica, se encuentran en el centro de la diana, para llevar a cabo un estudio sobre la posible valorización y reaprovechamiento de estos residuos.



Figura 11. Residuos peligrosos en transformación de plásticos.

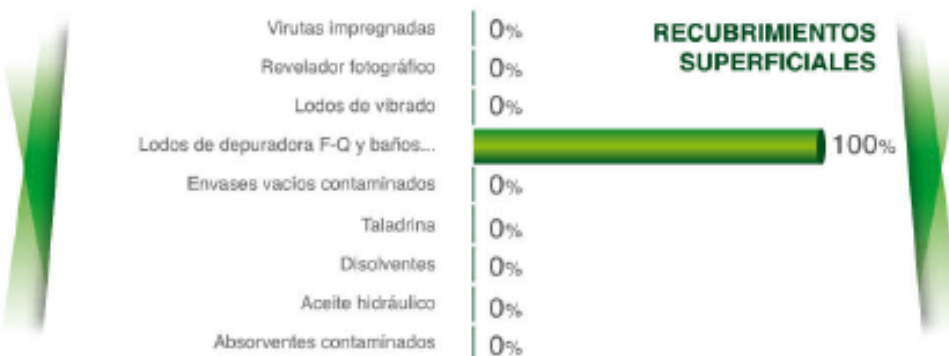


Figura 12. Residuos peligrosos en recubrimientos superficiales.



Figura 13. Residuos peligrosos en transformación de metal.

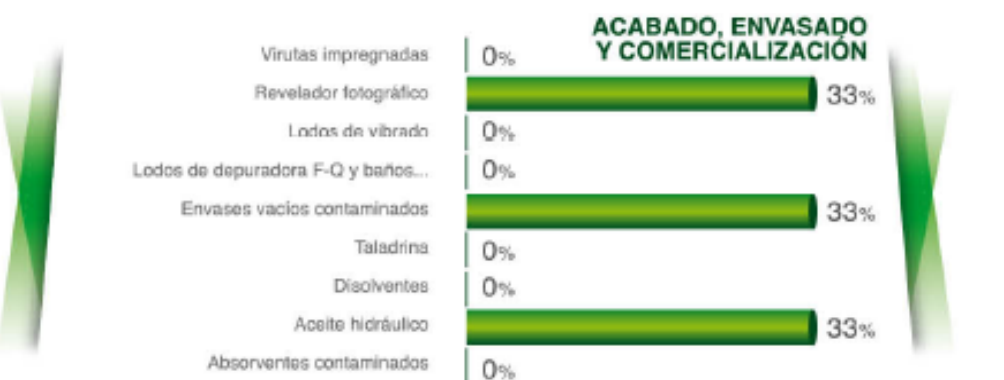


Figura 14. Residuos peligrosos en acabado, envasado y comercialización.

Los promedios de producción de los más representativos se detallan en la Figura 15 y en la misma se puede apreciar que la generación de lodos en conjunto supera las 100 t/empresa como media con procesos industriales combinados de transformación de metal y de recubrimiento de metales:

| PROCESO | CANTIDAD |
|--------------------------------------|--|
| Transformación de plástico | Absorbentes contaminados: 500 kg/empresa Aceite usado: 2.300 kg/empresa Envases contaminados (metal y plásticos): 3.000 kg/e |
| Transformación de metal | Absorbentes contaminados: 1.300 kg/empresa Aceite usado: 800 kg/empresa Taladrina: 58.000 kg/empresa Lodos vibrado: 13.300 kg/empresa |
| Recubrimientos superficiales | Lodos físico-químicos: 93.000 kg/empresa |
| Acabado, envasado y comercialización | Aceite usado: 150 kg/empresa Revelador: 550 kg/empresa |

Figura 15. Generación residuos peligrosos.

Al igual que con los residuos no peligrosos, el espacio requerido para el almacenamiento de los residuos peligrosos previo a su adecuada gestión, es la principal problemática para las empresas del tejido industrial, seguido por los costes

derivados de su gestión. El resto de problemáticas ambientales asociadas, siguen la siguiente distribución (Figura 16):



Figura 16. Problemáticas residuos peligrosos.

La gran mayoría de empresas (67%) del tejido industrial son pequeñas productoras de residuos peligrosos, ya que producen menos de 10 t/año de estos residuos, tal y como se indica en el siguiente gráfico (Figura 17).



Figura 17. Distribución pequeños productores de residuos peligrosos.

Las zonas habilitadas para el almacenamiento de esta tipología de residuos cumplen en parte con los requisitos establecidos por la legislación (protegido de la intemperie, con medidas preventivas ante posibles derrames y/o fugas, acceso restringido y con los envases contenedores adecuadamente identificados) según la distribución detallada en la Figura 18, en donde destaca que más del 65% de las empresas disponen de la adecuada identificación de los envases contenedores y con la adecuada protección frente a la intemperie:

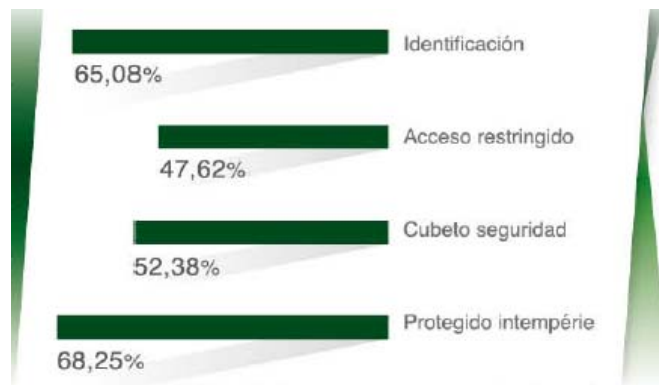


Figura 18. Problemáticas almacenamiento residuos peligrosos.

Según la percepción de las empresas, los residuos, tanto peligrosos como no peligrosos, que mayor potencial de reciclabilidad externa tienen son los residuos de papel y cartón, los residuos plásticos, el aceite hidráulico usado, la chatarra y las escorias. Así como que los que mayor posibilidad de reutilización interna son los residuos plásticos, absorbentes semiagotados y retales de tela. Ésto viene a corroborar el hecho que no existen tecnologías que permiten dicha valorización/reciclabilidad.

3.3. Vertidos / aguas residuales

Los suministros propios de agua (pozo, aljibe de pluviales,...) resultan ser recursos escasamente utilizados, ya que apenas una cuarta parte de las empresas disponen de algún suministro de autoabastecimiento (Figura 19).



Figura 19. Distribución autosuministros propios.

Más de la mitad de las empresas encuestadas generan vertidos exclusivamente sanitarios, procedentes del uso de los aseos/duchas.

Con respecto al resto de empresas, la tipología de vertidos de proceso generados es muy variada, destacando los vertidos de los tratamientos físico-químicos y los de las cabinas de pintura, por su elevada toxicidad y por su elevada presencia en el tejido industrial, ya que 1 de cada 7 empresas genera alguno de estos vertidos (Figura 20).



Figura 20. Distribución vertidos de proceso según su generación

Los vertidos, tanto los de proceso como los sanitarios, son emitidos casi en su totalidad a alcantarillado municipal (Figura 21), existiendo una pequeña parte de estos que son evacuados a dominio público hidráulico o gestionados mediante depósitos pulmón y llevados a instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas.



Figura 21. Distribución puntos de acometida de los vertidos industriales.

A día de hoy, prácticamente la totalidad de empresas disponen de sistemas de tratamiento para sus vertidos, de modo que estos se adecuan a los límites marcados por la legislación ambiental aplicable (ley de aguas y ordenanzas municipales). No obstante y debido a los cada vez más restrictivos parámetros, se detecta un claro interés por parte de las empresas de rebajarlos (Figura 22). Los parámetros de vertido que son considerados más críticos, y por lo tanto mejorables, son el pH, la conductividad y los metales pesados en disolución (cobre, níquel, zinc,...).

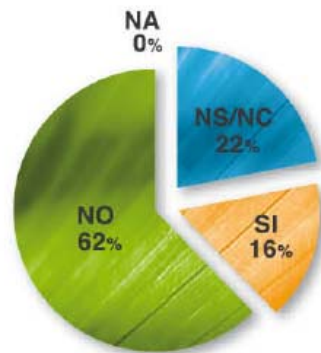


Figura 22. Distribución de empresas con potencial de mejora en parámetros de vertido.

A nivel de reutilización de aguas de proceso, apenas un 15% de las empresas considera que su proceso productivo es capaz de reutilizar sus propias aguas de proceso, destacando las aguas procedentes del vibrado de las piezas de zámak, como vertido con mayor posibilidad de reutilización mediante un sistema básico de filtración mediante filtro prensa.

3.4. Envases y embalajes

En el tejido industrial una tercera parte de las empresas (Figura 23), utilizan envases/embalajes de carácter domiciliario y por tanto están adheridos a un sistema integrado de gestión (SIG), en concreto el de ECOEMBES. Por otra parte casi el 90% de las empresas utilizan envases industriales, los cuales no llegan a consumidor final.

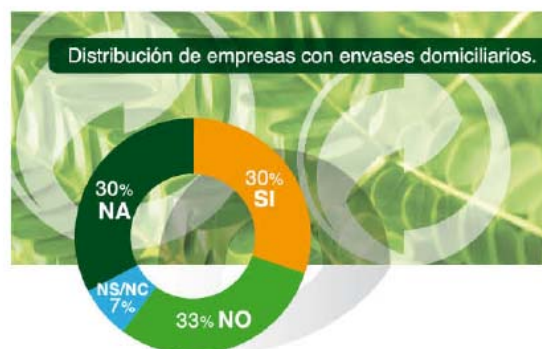


Figura 23. Distribución de empresas con envases domiciliarios.

Los envases/embalajes más utilizados son los de cartón, plástico y de madera. El inventario de envases (Figura 24) empleado está compuesto por:

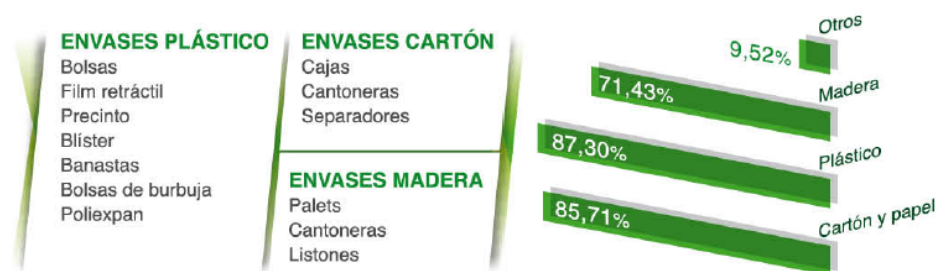


Figura 24. Tipología de envases y embalajes utilizados.

Una cuarta parte de las empresas del tejido industrial superan los umbrales definidos (14 t cartón/año, 21 t plástico/año,...) para suministrar sus productos envasados a nivel nacional por lo que están adheridos a los Planes Empresariales de Prevención de envases y residuos de envases sectoriales elaborados por ECOEMBALAJES ESPAÑA o han realizado los propios planes de manera particularizada.

Del mismo modo más de la mitad de las empresas (Figura 25) tienen implementadas buenas prácticas ambientales para la reutilización interna de residuos de envases/embalajes.

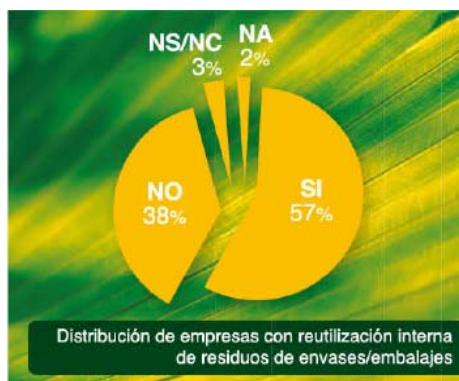


Figura 25. Distribución de empresas con reutilización interna de residuos de envases.

3.5. Emisiones atmosféricas

Para llevar a cabo las actividades industriales se generan una serie de emisiones atmosféricas constituidas prioritariamente por gases de combustión y partículas y en menor medida por vapores ácidos y disolventes orgánicos (VOC's).

El mayor nº de focos atmosféricos detectados, son los procedentes de las calderas de combustión, prácticamente 1 de cada 2 empresas tienen uno de estos focos (Figura 26).

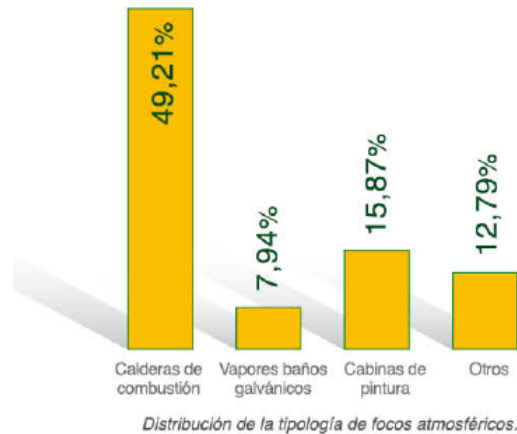


Figura 26. Distribución tipología focos atmosféricos.

Con este inventario de focos atmosféricos, 1 de cada 7 empresas considera que puede reducir el número de focos que dispone (Figura 27). La principal medida para llevar a cabo esta reducción es la de unificar aquellos focos de la misma naturaleza.

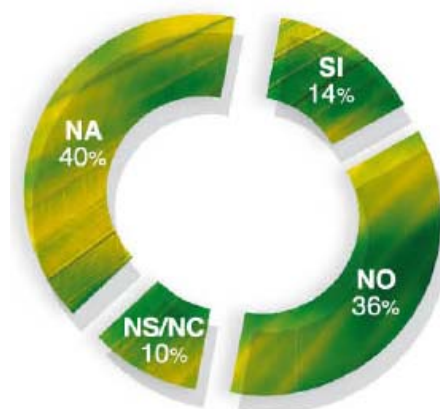


Figura 27. Distribución posibilidad reducción focos atmosféricos.

La principal problemática identificada por las empresas con respecto a este aspecto es el coste económico asociado a la necesidad de realizar las mediciones periódicas, así como de adecuar los distintos focos para la realización de las mediciones.

3.6. Contaminación acústica

Los focos de emisión acústica están identificados y destacan los siguientes:

- Bombos pulir/mecánicos.
- Ciclones.

- Compresores.
- Hornos rotomoldeo y máquinas coser pelo.
- Máquinas de inyección.
- Molinos trituración.
- Vibros.

De las empresas estudiadas, apenas la mitad de ellas son conocedoras de la necesidad de realizar auditorías acústicas periódicas.

3.7. Legionella

Según la legislación actualmente en vigor, apenas un 15% de empresas del tejido industrial (Figura 28), dispone de equipos que pueden ser catalogados como “posibles” focos emisores de legionella.

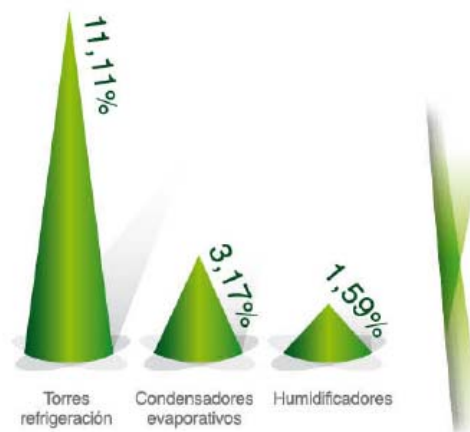


Figura 28. Distribución posibles focos emisores de legionella.

3.8. Contaminación de suelos

Más de la mitad de las empresas del tejido industrial forman parte del grupo de riesgo de actividades que tienen potencial de tener el suelo contaminado o de contaminarlo en un futuro.

Las empresas con líneas de baños (recubrimiento superficial) son el principal grupo de actividades con el mencionado potencial de contaminación de suelos.

Las mencionadas actividades corresponden a las siguientes (Figura 29):

- 1 Empresas que producen, manejan o almacenan **más de 10 toneladas por año** de una o varias sustancias incluidas en el RD 363/1995, por el que se aprueba el Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.
- 2 Almacenamientos de combustible para uso propio según RD 1523/1999, MI-IP03 y MI-IP04 con un **consumo anual medio superior a 300.000 litros y con un volumen total de almacenamiento igual o superior a 50.000 litros.**
- 3 Artes gráficas y actividades de los servicios relacionados con las mismas.
- 4 Fabricación de productos de caucho.
- 5 Fabricación de tubos de acero.
- 6 **Producción y primera transformación de otros metales no férricos (zámak).**
- 7 **Tratamiento y revestimiento de metales.**
- 8 Fabricación de maquinaria diversa para usos específicos.

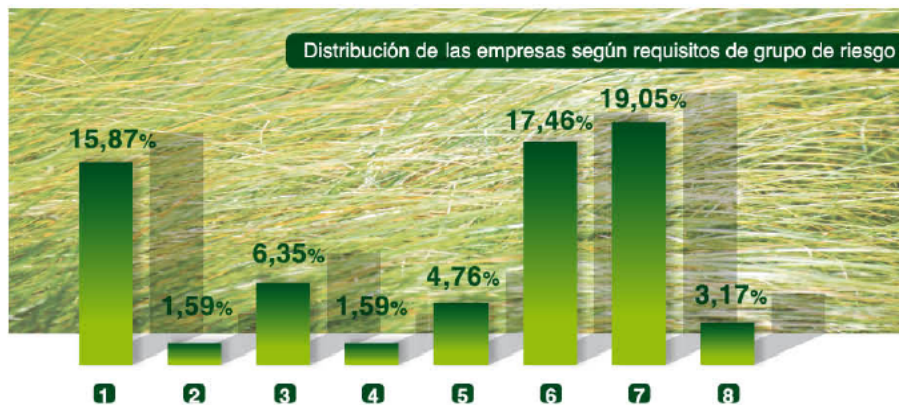


Figura 29. Distribución empresas según requisitos de grupo de riesgo.

3.9. Policlorobifenilos (PCB's) y policloroterfenilos (PCT's)

En cuanto a la posesión de transformadores eléctricos cuyo aceite dieléctrico pueda contener PCB y/o PCT, más de la mitad (68%) de las empresas disponen de por lo menos un transformador eléctrico propio. De estos, apenas existe un 5% de transformadores que contienen esta tipología de sustancias en la composición del aceite y que por lo tanto hayan notificado su posesión.

3.10. Consumo de recursos (agua y energía)

Menos de la mitad de las empresas (Figura 30) han acometido o están acometiendo medidas para ahorrar agua y energía.



Figura 30. Distribución de empresas con medidas de ahorro acometidas.

Las medidas identificadas han sido (Figura 31):

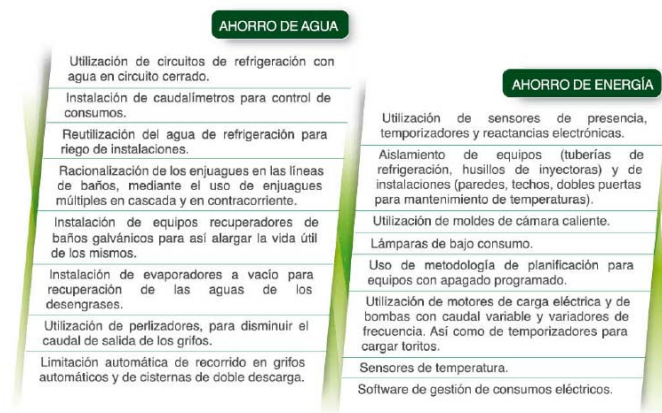


Figura 31. Medidas de ahorro de recursos identificadas.

En cuanto al uso de combustible, el gasoil sigue siendo el más empleado, ya que 1 de cada 4 empresas lo utiliza, seguido por el gas natural que cada vez va siendo más habitual.

Los usos de estos combustibles son muy variados (Figura 32), destacando los siguientes:

- Calefacción de instalaciones.
- Calefacción de baños galvanicos.
- Generación de vapor de agua.
- Hornos de fundición.
- Hornos de secado de instalaciones de pintura.
- Hornos de rotomoldeo.
- Quemadores de disolventes.

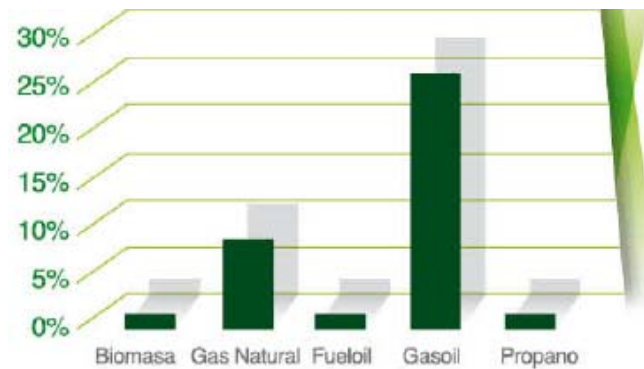


Figura 32. Distribución combustibles utilizados.

3.11. Energías renovables

En los últimos años el tejido industrial de la Foia de Castalla se ha unido a la tendencia de llevar a cabo instalaciones fotovoltaicas con inyección directa a la red eléctrica de la energía generada. Con lo que se ha identificado (Figura 33) que aproximadamente el 20% de las empresas disponen de una instalación de este tipo. Y que el 60% de estas instalaciones son de entre 30-100 kWp.

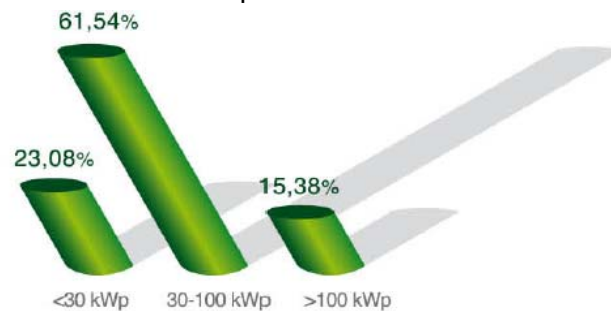


Figura 33. Distribución potencia de instalaciones fotovoltaicas identificadas.

3.12. Ecodiseño

El 80% de las empresas considera tener en cuenta los aspectos ambientales en la producción de sus productos. Así como prácticamente la totalidad (97%) creen que es importante el desarrollo de productos respetuosos con el medio ambiente. Por orden de prioridad las empresas consideran que quien debería fomentar el desarrollo de este tipo de productos es ante todo la administración, seguido por el propio mercado y por las mismas empresas. Además cerca del 80% de las empresas consideran que si fuese un factor que les sirviera para incrementar su cuota de mercado y competir con

mercados extranjeros (China, India,...) estarían dispuestos a hacerlo. Y que apenas un 5% conoce herramientas utilizadas para el ecodiseño.

4. Proceso productivo de inyección de piezas de zámak

Como se concluyó en dicho diagnóstico, la inyección de piezas de zámak es un proceso muy representativo del sector y además tiene una problemática ambiental muy asociada a los aspectos ambientales: residuos y vertidos de aguas residuales, los cuales se abordan en la presente tesis, aunque para ello hay que profundizar un poco más en el propio proceso productivo.

4.1. Descripción

Lo primero que hay que tener en cuenta es que el “zámak” es una aleación compuesta de zinc, aluminio, magnesio y cobre principalmente y que se suministra en forma de lingotes (Figura 34).



Figura 34. Detalle lingotes de zámak.

El proceso de inyección de zámak se utiliza para la fabricación de piezas metálicas moldeadas por inyección, como son vehículos de juguete (Figura 35) en miniatura (coches, grúas, motos,...), hebillas de cinturones, artículos de promoción (llaveros, pins, insignias, cuelga bolsos, medallas,...), manillas, picaportes, cerraduras, pernios, bisagras y todo tipo de accesorios (cilindros, fallebas, manillones, muletillas, pasadores, perchas, pomos, tiradores, bocacalles, bocallave,...). Por lo que su utilización es abundante en multitud de sectores industriales:

- Artículos de ocio (juguetes,...).
- Artículos de ferretería.
- Herrajes para carpintería.
- Electrodomésticos.
- Artículos de oficina.
- Componentes sanitarios.
- Componentes eléctricos.
- Componentes electrónicos.
- Componentes electromecánicos.
- Accesorios para el sector de la automoción,...



Figura 35. Detalle artículo de zámak inyectado del sector juguete.

El proceso consta de unos equipos, en los que se funde (Figura 36a) la materia prima (lingotes de zámak) y posteriormente se inyecta a presión para darle la forma del molde en el que es introducido (Figura 36b). A continuación las piezas son enfriadas (Figura 36c) para poder ser desmoldeadas (Figura 36d). Las piezas inyectadas siempre tienen rugosidades e imperfecciones (Figura 37) que han de ser corregidas mediante tratamientos de pulido. Para ello se utilizan una serie de equipos (molinos de vibrado, Figura 38) en los que se ponen en contacto las piezas de zámak inyectadas, con unas moletas/chips/piedras (piezas recubiertas de productos abrasivos, Figura 39) y agua, que al vibrar produce el pulido de las piezas y que por lo tanto, ya están listas para cualquier acabado posterior (galvanización, pintado,...).



Figura 36. Detalle proceso fundición e inyección: a) crisol de fundición, b) inyección y cierre de molde, c) refrigeración pieza moldeada y d) extracción pieza inyectada.



Figura 37. Detalle piezas inyectadas antes y después del vibrado.



Figura 38. Detalle vibros.



Figura 39. Detalle moletas/chips/piedras vibrado.

4.2. Tipología y descripción residuos generados

Los residuos generados en este proceso industrial son las escorias de fundición, los lodos de vibrado, las virutas y las piezas defectuosas. En la Tabla I.1 se desglosa el origen de cada uno de estos procesos:

Tabla I.1. Residuos derivados de la inyección de zámak.

| TIPOS | ORIGEN |
|--|--|
| Escorias de fundición | Material oxidado en los hornos de fundición. |
| Lodos de vibrado | Vibrado de piezas inyectadas. |
| Virutas | Mecanizado de moldes y acabado de piezas. |
| Piezas defectuosas con inserciones de hierro o aluminio (tornillos) | No conformidades del sistema productivo (presencia de impropios al realizar la fundición). |
| Piezas defectuosas recubiertas con baños (níquel, cromo, estaño,...) | No conformidades del sistema productivo (imperfecciones detectadas una vez la pieza ha estado sometida a recubrimiento superficial). |

Las **escorias de fundición** se obtienen en la cubeta en donde se funden los lingotes de zámak. Estas escorias son la parte superficial del material fundido, el cual está oxidado al estar en contacto directo con la atmósfera. Este material es recogido manualmente por los operarios para su posterior gestión como residuo.

Los **lodos de vibrado** son consecuencia del vibrado de las piezas de zámak, ya que como resultado de este pulido se obtiene un agua residual cargada con partículas. Esta agua residual se somete a un tratamiento físico-químico antes de ser vertida al medio receptor.

Con este tratamiento se elimina principalmente los sólidos en suspensión y partículas coloidales que se mantienen de forma estable en el agua y que corresponden a las partículas de desgaste de la pieza de zámak y de las moletas/chips/piedras después del vibrado. Para ello se adicionan una serie de reactivos que facilitan posteriormente su separación del agua mediante técnicas mecánicas de deshidratación (filtros prensa, Figura 40). Con estos sistemas se consigue eliminar del 80 al 90% de la materia total suspendida, así como del 30 al 40% de la DQO.

**Figura 40.** Detalle deshidratación filtro prensa.

Los principales componentes presentes en el residuo “lodos de vibrado” son partículas metálicas procedentes de las partes vibradas de las piezas de zámak que por su naturaleza se encuentran en estado aleado (Zn-Al-Mg-Cu) y partículas de naturaleza plástica o cerámica procedentes del desgaste de las moletas/chips/piedras de vibrado.

A continuación se muestra un cuadro resumen (Tabla I.2) de los principales tipos de moletas, su composición, factores que dependen de la calidad del acabado y su principal uso:

Tabla I.2. Tipos de moletas.

| TIPOS | COMPOSICIÓN | FACTORES DE CALIDAD | USO |
|-------------------|---|---|--|
| Poliéster | Resinas especiales de poliéster, abrasivos naturales y óxidos metálicos | Granulometría, formas geométricas, medidas y tipo de corte | Operaciones sencillas de limpieza, decapado, rebabado, afinado, semi-abrillantado, pasivado. |
| Urea-formaldehído | Resinas especiales de urea-formaldehído y abrasivos naturales | | Limpieza, rebabado, afinado, pulido. |
| Cerámica | Base de porcelana refinada y aditivos de unión. | Granulometría, porcentaje de abrasivo y dureza según el tipo de corte y velocidad | Pulido y bruñido en acabados de grandes exigencias |

De los diferentes tipos de materiales (Figura 41), los que permiten obtener un acabado fino y un pulido excelente de las superficies de zámak, son las fabricadas a base de resinas especiales de *urea-formaldehído*, lo que ocurre es que sufren un desgaste muy rápido (Figura 42), al ser material blando y a nivel industrial se emplean en mayor cantidad que las de *poliéster*. En cuanto a las moletas *cerámicas*, estas apenas sufren desgaste y por lo tanto no generan lodos de desgaste.



Figura 41. Detalle moletas poliéster, urea y cerámicas.



Figura 42. Detalle desgaste paulatino moletas de urea.

Ambas fracciones tienen un potencial muy elevado de valorizarse con diversas aplicaciones, no solo en el sector de la inyección de zámak, sino en otros como el cerámico, cosmético, etc. Pero para ello debe procederse a la separación de ambas partículas que por su estado de agregación (polvo) y tamaño de partícula (muy fino) lo dificultan considerablemente y hacen que hasta la actualidad no se haya desarrollado una solución técnica para ello.

Para la separación de estas partículas se pueden aprovechar las diferentes propiedades físico-mecánicas de las mismas y aplicar diferentes métodos de separación (densimetría, electromagnetismo por corrientes de Eddy (Efecto Magnus), pirólisis, digestión ácida, electrodeposición metálica [1-5]).

Las **virutas** (Figura 43) proceden del mecanizado de moldes de zámak, así como del acabado de algunas piezas. Estas virutas son recogidas y gestionadas como residuos.



Figura 43. Detalle residuos de virutas de zámak.

Las **piezas defectuosas con inserciones de hierro o aluminio (tornillos)** (Figura 44), como su definición indica, son todas aquellas piezas de zámak inyectadas que tras una comprobación se detecta que contiene impurezas de hierro o aluminio que las convierten en un producto no conforme, no apto para su uso y por tanto debe ser retirado y gestionado como residuo.

Las **piezas defectuosas recubiertas con baños (níquel, cromo, estaño,...)** (Figura 44), al igual que en el caso anterior, esta vez se refieren a todas aquellas piezas de zámak inyectadas que presentan algún desperfecto en su acabado final que la convierten en un producto no conforme y por tanto también debe ser retirado y gestionado como residuo.



Figura 44. Mezcla piezas defectuosas con y sin recubrimiento final.

5. La importancia de la valorización del zinc

5.1. El zámak y el zinc

Como se ha comentado anteriormente (apartado “1.4.1 Descripción”), el zámak es una aleación de zinc con aluminio, magnesio y cobre, principalmente [6-9]. La aleación más comúnmente usada en Europa de zámak es la conocida como “ZÁMAK-5”. La composición en peso del “ZÁMAK-5”, es aproximadamente:

- Zn: 94'59 - 95'31%.
- Al: 3'9 - 4'2%.
- Mg: 0'035 - 0'06%.
- Cu: 0'7 - 1'1%.
- Otros (Fe, Pb, Cd, Sn, Ni, Si): 0'05% aprox.

El zinc es el elemento mayoritario, por lo que cualquier residuo del procesado del zámak contendrá principalmente este elemento y por este hecho, la recuperación del zinc contenido en estos residuos, será uno de los principales objetivos de la investigación.

Gracias a las características intrínsecas del zinc (natural, esencial, duradero y reciclable) [10-12], el zinc constituye un material atractivo para todo, con un abanico de aplicaciones en el sector de transportes, infraestructuras, bienes de consumo o producción alimentaria. Además, gracias a su durabilidad y reciclabilidad, el uso del zinc contribuye a ahorrar recursos naturales y a potenciar la sostenibilidad [13, 14].

Al final de su vida útil, los productos de zinc pueden reciclarse, y el zinc que contenían puede ser recuperado sin ninguna pérdida en su calidad o propiedades.

Actualmente, aproximadamente el 60% del zinc consumido en el mundo procede de las minas y el 40% es zinc secundario. El reciclaje va en aumento cada año al mismo ritmo que el progreso en las tecnologías de producción y reciclaje de zinc.

Debemos diferenciar entre métodos de obtención primario y secundario de metales. El metal primario es aquel que se obtiene a partir de los minerales extraídos de las minas. Mientras que el metal secundario es aquel que se obtiene a partir del reciclaje del metal ya usado.

En la actualidad existen principalmente dos alternativas a la hora de llevar a cabo la recuperación del zinc secundario a partir de residuos industriales. Siendo estas

alternativas la hidrometalúrgica (vía húmeda) y la vía pirometalúrgica (vía seca). Los principales métodos de cada una de estas vías son:

- Cualquier proceso hidrometalúrgico está constituido por las siguientes tres etapas: 1) una etapa de lixiviación en la que se produce el ataque químico en fase acuosa del metal que se desea recuperar, 2) una o varias etapas de purificación, mediante las que se pretende retirar determinadas impurezas de la disolución antes de que ésta sea sometida a la etapa de precipitación, y 3) una etapa de precipitación que se utiliza para separar el metal valioso de la disolución.
- Entre los procesos pirometalúrgicos destacan los siguientes: los procesos basados en tecnología de arco de plasma, los procesos de horno de arco eléctrico, los procesos de convertidor, los procesos basados en reactores de llama y, especialmente, por ser el más común, el proceso Waelz.

Los métodos tradicionales empleados para la obtención de zinc son:

- Electrólisis (proceso hidrometalúrgico).
- Proceso Imperial Smelting (proceso pirometalúrgico).

Hoy en día la mayor producción de zinc metálico se lleva a cabo mediante procesos electrolíticos.

Proceso hidrometalúrgico (vía húmeda).

Este proceso consiste en la fabricación de zinc electrolítico. El proceso tiene varias fases que se muestran a continuación (Figura 45).

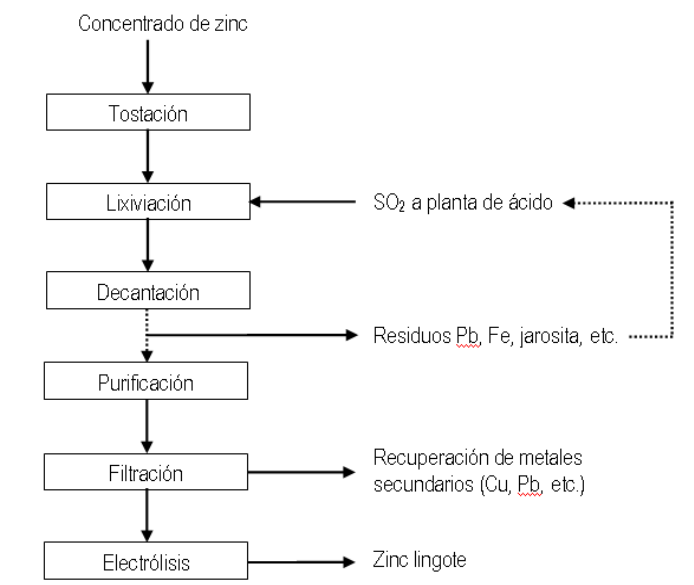


Figura 45. Esquema del proceso hidrometalúrgico.

A continuación se describen brevemente las etapas que se realizan en el proceso hidrometalúrgico:

- **Tostación.** La tostación de los concentrados de zinc se realiza en hornos. En esta etapa se obtiene óxido de zinc impuro, denominado calcine, que se envía a la etapa de lixiviación.
- **Lixiviación.** La calcine, obtenida en la etapa de tostación, se lixivia utilizando ácido sulfúrico diluido procedente de electrolisis (ácido de retorno), para disolver el zinc y obtener una disolución de sulfato de zinc ($ZnSO_4$). El proceso de lixiviación tiene lugar en dos etapas: lixiviación neutra y lixiviación ácida, en las que además del zinc se disuelven otros elementos contenidos en la calcine.
- **Purificación.** La disolución de sulfato de zinc procedente de la etapa de lixiviación débil se purifica para eliminar por cementación otros metales disueltos, como cobre, cadmio, cobalto y níquel, que pueden recuperarse como productos.
- **Electrolisis.** La disolución de sulfato de zinc purificada se descompone por acción de la corriente eléctrica aplicada a través de los electrodos (ánodo y cátodo). El zinc metálico se deposita sobre el cátodo y los iones sulfato se combinan con hidrógeno para formar ácido sulfúrico, llamado ácido de retorno, que se reutiliza en la etapa de lixiviación. Las placas que conforman los ánodos consisten en láminas de aluminio, de pureza aproximada del 99'5 %, de 5 a 7 mm de espesor. Los materiales utilizados en los cátodos suelen ser aleaciones de plomo y plata con un contenido en plata del 0'25-0'75 %

Después de la deposición electrolítica, los cátodos de zinc se lavan, se secan y se funden.

El zinc que se obtiene mediante este proceso electrolítico posee una pureza aproximada del 99'995 %.

Proceso pirometalúrgico (vía seca).

A pesar de que el proceso Imperial Smelting supuso una revolución en la producción de zinc a escala industrial, hoy en día su utilización en la producción de zinc metálico es prácticamente testimonial debido al elevado consumo energético que implica.

El proceso Imperial Smelting está basado en la reducción del zinc y el plomo para obtener zinc metálico utilizando carbón (reductor) en un horno especialmente diseñado para ello llamado horno Imperial Smelting [15-17].

El horno Imperial Smelting es un horno de soplado de fusión simultánea de zinc y plomo. La recuperación del zinc tiene lugar por rociado de plomo y se lleva a cabo en un condensador situado en la salida de gases del horno. La recuperación del plomo se realiza en el fondo del horno, junto con la escoria. Este horno constituye el elemento principal de una planta integral de fundición de zinc y plomo.

A continuación se muestra, en la Figura 46, un resumen del proceso Imperial Smelting.

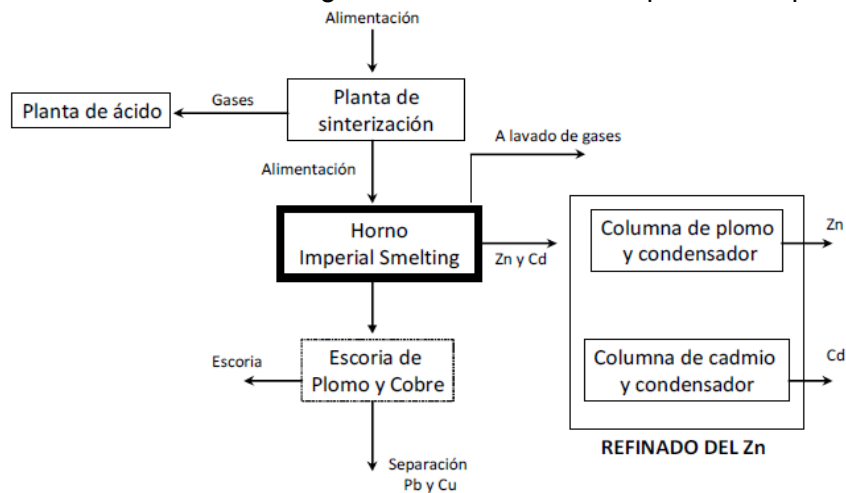


Figura 46. Esquema del proceso Imperial Smelting.

Otros sistemas, más comúnmente empleados por vía pirometalurgia son:

- Procesos basados en la tecnología de arco de plasma: Este tipo de tecnología se basa en descomponer las mezclas por la acción del plasma generado.

Los residuos sólidos se alimentan a un horno donde se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos generando un arco eléctrico. Al pasar un gas inerte a presión a través de dicho arco se consigue generar el plasma. La energía generada consigue transformar los residuos en gas elemental y partículas sólidas que son arrastradas por la corriente de gas.

A continuación, los gases de salida se enfrían, se secan y, normalmente, se hacen pasar por un sistema de recuperación de energía, ya que se encuentran a temperaturas muy elevadas.

Algunas de las principales compañías que aplican esta tecnología para el tratamiento de residuos, tanto industriales como urbanos, son:

- Plasco Energy Group (Ottawa, Canadá).
- Jacoby Group (Atlanta, EEUU).
- Startech Environmental Corporation (Bristol, Reino Unido).

- Procesos convertidor: La tecnología basada en la utilización de un convertidor se aplica en todo el mundo para recuperar cobre, plomo, estaño, zinc y níquel, y para tratar residuos metálicos y urbanos. El proceso enfocado a la recuperación de zinc habitualmente consiste en una etapa de fusión en la que además se produce una

reducción, aunque dependiendo de las características de la alimentación es posible utilizar una etapa de reducción adicional.

En la etapa de fusión, en la que se opera a 1250-1300 °C, se adiciona coque como agente reductor. Con el oxígeno se controla la presión, para lograr evaporar el zinc y el plomo del baño de escoria fundida. Los metales volatilizados se oxidan para maximizar la recuperación de energía antes de salir del horno a través de una corriente gaseosa. La posible etapa de reducción adicional trata la escoria de la etapa de fusión maximizando la recuperación de zinc y otros metales volátiles. En esta etapa se consigue obtener una escoria limpia que contiene menos del 3 % de zinc y menos del 0'5 % de plomo.

Las principales compañías que utilizan este tipo de procesos son Korea Zinc, Young Pong Corp. y Mitsui Mining & Smelting [18].

- Proceso Waelz: Se fundamenta principalmente en el tratamiento de los polvos de acería en un horno rotativo, denominado horno Waelz, en el que se producen las reacciones de oxidación-reducción necesarias para separar los metales pesados, fundamentalmente zinc y plomo, que son reoxidados formando el óxido Waelz.

Dentro de los procesos pirometalúrgicos, existen unos que permiten obtener directamente el óxido metálico, partiendo de mezclas multimateriales o monomateriales.

- Procesos de horno de arco eléctrico: Este tipo de tecnología se basa en descomponer las mezclas por la acción de un arco eléctrico generado. La mayor aplicación de este tipo de procesos es la producción de acero en las acerías eléctricas, aunque también se utilizan en el tratamiento de residuos metalúrgicos mediante el cual se pueden recuperar metales de cierto valor.

En primer lugar se debe introducir en el horno la escoria que se desea tratar. La fusión se consigue mediante un aporte de energía, eléctrica o química, en el interior del horno. La energía eléctrica supone la mayor contribución de energía a la etapa de fusión. La energía química se puede aportar a través de quemadores y lanzas de oxígeno [19].

El oxígeno reacciona con la escoria a alta temperatura. El intenso calor generado provoca la reducción del tamaño de la escoria. La mayoría de las reacciones que tienen lugar son reacciones de oxidación, por lo tanto exotérmicas, en las que se generan óxidos metálicos que acaban en la escoria generada en el proceso. Entre estos óxidos se encuentran el zinc y el plomo que se desean recuperar de los residuos tratados.

La división pirometalúrgica de la compañía Mintek ha desarrollado el horno de arco DC, especialmente diseñado para el tratamiento de residuos metálicos [20].

- Procesos de reactor de llama: Este tipo de procesos, al igual que los anteriores, también se utilizan para tratar residuos sólidos industriales y urbanos. Consta de una etapa de gasificación del residuo y otra etapa en la que se funden las especies metálicas pasando posteriormente por una etapa de combustión donde se forman los óxidos metálicos.

Con el fin de enfriar la corriente gaseosa y de recoger los óxidos metálicos contenidos en ella, se diseña el sistema de recuperación del producto oxidado. Este sistema suele estar compuesto por un intercambiador de calor y un filtro de mangas [21].

5.2. Descripción y propiedades del óxido de zinc

Una de las aplicaciones más extendidas del zinc es como óxido, y éste se encuentra en la naturaleza en la zincita.

La zincita es la forma mineral del óxido de zinc y contiene hasta el 80% del mismo, presentando como posibles impurezas hierro y manganeso.

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico cuya fórmula es ZnO. Es un polvo blanco que es insoluble en agua y muy soluble en ácidos. Como se ha comentado anteriormente, sólo se encuentra en la naturaleza en forma de zincita. Por ello, la mayoría del ZnO comercial es sintético.

El óxido de zinc es, gracias a sus propiedades físicas y químicas únicas, tales como elevada estabilidad química, amplio rango de absorción de radiación y elevada fotoestabilidad, un material multifuncional.

Las principales propiedades del ZnO se muestran a continuación (Tabla I.3):

Tabla I.3. Propiedades del ZnO.

| PROPIEDADES | VALOR |
|----------------|---------------|
| Masa molecular | 81'408 g/mol |
| Apariencia | Sólido blanco |
| Olor | Sin olor |

| | |
|-----------------------------|-------------------------|
| Densidad | 5'606 g/cm ³ |
| Punto fusión | 1975 °C (descompone) |
| Punto ebullición | 2360 °C |
| Solubilidad en agua | 0'16 mg/100 ml (30°C) |
| Brecha de bandas (Band gap) | 3'3 eV (directo) |
| Índice de refracción: | 2'0041 nD |

En el mercado existen varias calidades de óxido de zinc establecidas fundamentalmente en función del contenido en impurezas, puesto que el contenido mínimo en óxido de zinc de todas ellas es superior al 99%. Así, por orden decreciente de calidad, se presentan bajo los nombres de "White Seal", "Green Seal" y "Red Seal".

Existe también un óxido de zinc para su utilización como aditivo alimentario en piensos que contiene un mínimo de 72% de ZnO, y otro muy puro de calidad farmacéutica. Las características más importantes de estas calidades se detallan en la Tabla I.4. Sin embargo, a pesar de la existencia de estas denominaciones, no responden a una normativa oficial de aceptación internacional.

Tabla I.4. Características más importantes de las diferentes calidades de ZnO.

| PARÁMETRO | WHITE SEAL | GREEN SEAL | RED SEAL | FARMACIA | ALIMENTACIÓN GANADO |
|--------------|------------|------------|-----------|----------|---------------------|
| % ZnO (Mín.) | 99'7 | 99'6 | 99'0-99'5 | 99'9 | 72-75 |
| % Pb (Máx.) | 0'08 | 0'15 | 0'20 | 0'005 | 0'06 |
| % Cu (Máx.) | 0'001 | 0'003 | 0'01 | 0'0001 | 0'10 |
| % Cd (Máx.) | 0'003 | 0'003 | 0'003 | 0'0001 | 0'001 |
| % Mn (Máx.) | 0'0001 | 0'0001 | 0'0001 | 0'0001 | - |
| % Fe (Máx.) | 0'005 | 0'005 | 0'005 | 0'001 | 0'5 |

5.3. El óxido de zinc: aplicaciones

Los usos del óxido de zinc han cambiado notablemente con el paso del tiempo.

Además en función del tamaño de partícula, se utiliza para unas aplicaciones u otras.

Actualmente, el óxido de zinc se emplea principalmente en la industria del caucho seguida de la industria cerámica [22] pero tiene muchos otros nichos de aplicación [23-29]. Según la Asociación Internacional de Zinc (Figura 47), las aplicaciones más importantes son:

- Caucho.
- Cerámica y hormigón.
- Plástico y linóleo.
- Pigmentos y recubrimientos.
- Cosméticos, medicinal y dental.
- Catalizadores.
- Desulfuración.
- Petróleo y fluido de perforación de fluido de gas.
- Varistores.
- Fertilizantes, pienso de animales y suplementos dietéticos.
- Síntesis de productos químicos.

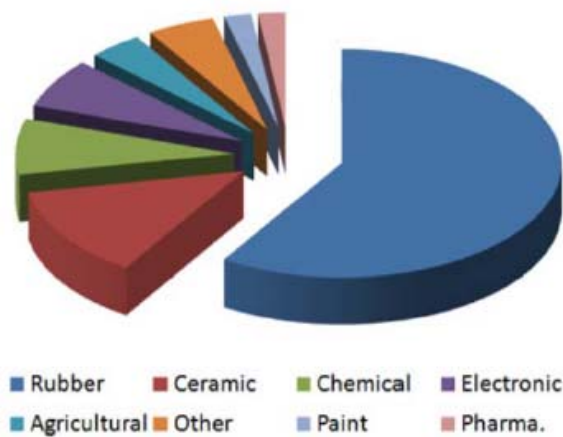


Figura 47. Principales usos del ZnO a nivel mundial.

En cuanto al mercado de las nanopartículas de óxido de zinc, éste continúa creciendo, esto se debe principalmente por la demanda de cosméticos y cremas solares con elevado factor de protección solar.

A continuación se enumeran las principales aplicaciones de las nanopartículas de óxido de zinc, clasificadas en función de la cantidad de compuesto que emplean [30]:

- Las aplicaciones que involucran un elevado volumen de óxido de zinc son:
 - Filtros UV en emolientes cosméticos utilizados para la protección solar, cuidado de la piel, y las formulaciones farmacéuticas.
 - Protección UV, como por ejemplo en películas de laca y superficies poliméricas.
 - Como agente antimicrobiano y bacteriostático utilizado en desodorantes, materiales médicos y sanitarios, vidrio, cerámica y materiales de auto-limpieza.

- Por otro lado tenemos las aplicaciones que emplean un bajo volumen de óxido de zinc:
 - Absorbente de infrarrojos.
 - Textil con protección UV.
 - Películas conductoras transparentes en diodos emisores de luz (LED).
 - Las células solares.
 - Estabilizante para la industria del PVC [31-33].
- Por último existe una gama de nuevas aplicaciones del óxido de zinc, que consisten en:
 - Películas delgadas conductoras transparentes de diodos de láser azul, células solares y pantallas de cristal líquido.
 - Sensores.
 - Catálisis.

Finalmente se detallan un par de aplicaciones con un elevado potencial de uso del óxido de zinc y que corresponden a su uso como catalizador en la vulcanización de caucho/eva y como soporte para catalizadores en el reformado de bioetanol.

Como se ha comentado con anterioridad, el óxido de zinc es un producto muy utilizado en la fabricación general de plásticos, siendo muy utilizado como estabilizador de rayos UV de gran eficacia en polipropileno y en polietileno.

En el caso concreto de la fabricación de EVA microcelular y espumado, el óxido de zinc se emplea como activador del agente espumante, ya que el óxido de zinc rebaja la temperatura de descomposición del agente espumante proporcionando un mejor rendimiento en la generación de gas de dicho espumante. No obstante, como activadores de la azodicarbonamida (agente espumante) se tiene una amplia gama de organosales-metálicas [34] como el Pb, Pb-Zn, Cd-Zn, Ba-Zn y Zn, K-Zn, así como aminas y ácido esteárico.

Las proporciones de óxido de zinc empleadas en estas formulaciones de EVA espumado oscila entre el 1 – 2 % respecto a polímero.

Por otra parte, el óxido de zinc se emplea como activador en los compuestos de caucho, para que los acelerantes orgánicos puedan desplegar toda su actividad durante la vulcanización con azufre.

En una formulación de caucho se pueden utilizar entre 10 y 25 componentes, la variabilidad con la que se pueden combinar sus propiedades al combinarlos es una de las características más notables de la tecnología del caucho. En general, una formulación de caucho está constituida por una base elastomérica, agentes reforzantes, ayudas de proceso, antidegradantes y/o antioxidantes y sistema de vulcanización.

El proceso de vulcanización permite el entrecruzamiento de las moléculas de caucho, dictaminando las propiedades físicas y químicas del mismo. Este proceso de vulcanización es lento si no se utilizan activadores y/o aceleradores del proceso. Un proceso de vulcanización típico de caucho está compuesto por azufre, óxido metálico como el óxido de zinc, ácido graso (para solubilizar el óxido metálico) y uno o más aceleradores orgánicos.

Los activadores, que pueden ser compuestos orgánicos, inorgánicos y metálicos, ayudan a incrementar la velocidad de vulcanización reaccionando primero con los aceleradores, y después activan al azufre para iniciar la vulcanización.

Los activadores más comunes son la combinación de óxido de zinc, en concentraciones de 2-4% respecto a caucho, y el ácido esteárico, que en proporciones de 1-3%, respecto a caucho, actúa como lubricante para reducir la viscosidad del mezclado, con acelerantes de tipo orgánico, en pequeñas proporciones, de 0'5 a 1'0%, respecto a caucho.

La adición de óxido de zinc como activador y el azufre como agente vulcanizante específicamente proporciona que el elastómero logre disminuir el tiempo de vulcanización, disminuir los consumos de energía logrando una mejor dispersión de la mezcla y una mejora de las propiedades físico-mecánicas de las formulaciones [35].

Finalmente si se quiere utilizar el óxido de zinc como soporte para catalizadores en el reformado de bioetanol, hay que tener en cuenta que las principales características de un buen catalizador de reformado de bioetanol para producir hidrógeno dependerán de la naturaleza del metal soportado, del tipo de precursor metálico empleado, del método de preparación, del tipo de soporte, de la presencia de aditivos y de las condiciones de reacción. Entre ellos, se ha encontrado que el soporte juega un papel fundamental en la preparación de catalizadores altamente activos, selectivos y estables en el reformado de bioetanol, ya que ayuda en la dispersión del centro activo y aumenta su actividad a través de las interacciones centro activo-soporte. Diferentes trabajos realizados utilizando ZnO como soporte catalítico muestran resultados muy interesantes en el reformado de bioetanol, con altos rendimiento a hidrógeno y baja producción de CH₄ y CO (productos no deseados) [36-38]. Las claves de esta buena actividad parecen residir en las excelentes propiedades físico-químicas del ZnO y su interacción con los metales incorporados como centros activos (Ni y Co, fundamentalmente) [39-42].

5.4. Obtención industrial del óxido de zinc

A continuación se detalla el procesado industrial en la obtención de óxido de zinc. Para ello se van a detallar los métodos de producción de ZnO, tanto industriales como a pequeña escala.

Los métodos de síntesis del ZnO se pueden dividir en dos grandes grupos; métodos industriales de bajo coste y métodos a escala planta piloto de alto coste.

Los principales factores que diferencian los distintos métodos de producción son los precursores de zinc y las temperaturas del proceso, las operaciones unitarias empleadas y, la escala a la que se realiza. Su pureza y su calidad dependen del método que se haya empleado en su producción.

El ZnO se obtiene principalmente mediante tres procesos: directamente oxidando zinc metálico; reduciendo una mena que contiene zinc seguido de una oxidación posterior y mediante precipitado de un óxido o carbonato en disolución acuosa calcinando posteriormente. El ZnO se produce a niveles de 1'2 millones de toneladas por año [22], además el 75 % del Zn empleado para la obtención de ZnO se obtiene de la explotación minera y solo un 25 % es de origen reciclado. El reciclaje va en aumento cada año al mismo ritmo que el progreso en las tecnologías de producción y reciclaje de zinc.

Métodos industriales

En función de las materias primas de las que se parte, se produce ZnO por un método u otro puesto que cada proceso produce ZnO con diferentes propiedades y, en consecuencia, con diferentes aplicaciones.

La mayor proporción de ZnO se produce por el proceso indirecto (francés). Le sigue el proceso directo (americano) y finalmente siguen los procesos hidrometalúrgicos, que generalmente aprovechan los desechos que contienen zinc [43]. A continuación se describe cada método.

Métodos pirometalúrgicos:

Método indirecto o francés. Este método emplea como precursor zinc metálico. El zinc metálico se funde en un horno y se vaporiza a temperaturas superiores a 910 °C. El vapor de zinc reacciona con el oxígeno del aire produciendo ZnO. Las partículas de ZnO se enfrían y se recogen en un filtro. El producto consiste en aglomerados con

tamaño de partícula entre 0'1 y pocos micrómetros [44]. La calidad del ZnO varía en función de la calidad del zinc empleado como precursor.

Método directo o americano. Este método emplea como materia prima una gran variedad de materiales que contienen zinc como por ejemplo minerales de zinc, residuos de lixiviación electrolítica de zinc, escorias de altos hornos de plomo, etc. El material se reduce (reducción carbotérmica) para obtener zinc metálico y posteriormente se vaporiza. Este vapor pasa a una cámara de combustión donde se oxida de manera similar al proceso indirecto. El óxido producido se recoge en una bolsa.

Debido a que la materia prima es de menor pureza, el ZnO obtenido mediante este proceso es de menor calidad que el obtenido mediante el método indirecto y sus propiedades físicas y químicas varían sustancialmente de unos a otros.

Método de pirolisis mediante esprayado. En este proceso se atomiza una solución que contiene una sal de zinc que se puede descomponer térmicamente y después se descompone térmicamente a ZnO en una torre de pirolisis mediante esprayado. El material producido mediante este método es homogéneo con un tamaño de partícula comprendido en un estrecho rango y una pureza controlada.

Entre los precursores más adecuados se encuentran disoluciones acuosas como el acetato de zinc, carboxilato, nitrato o sulfato. Las sales orgánicas de zinc son más adecuadas puesto que tienen temperatura de descomposición menor.

Métodos hidrometalúrgicos:

Los métodos hidrometalúrgicos actualmente dominan la producción de zinc metálico. Sin embargo, no son tan populares para la producción de ZnO. Esto se debe principalmente a que el ZnO que produce es de menor pureza y contiene una cantidad de agua importante. Sin embargo, esta forma de producir ZnO es más económica.

En estos procesos, los compuestos que contienen zinc precipitan de la disolución acuosa, se separan y se convierten en ZnO mediante calcinación. El ZnO producido mediante procesos químicos vía húmeda se puede clasificar en tres grupos principales:

- ZnO producido como subproducto de otros procesos.
- ZnO obtenido mediante la reacción de una sal de zinc con una base seguido de una calcinación o secado.
- ZnO producido en una reacción de dos pasos entre una sal de zinc y bases que contengan carbono seguido de una calcinación o tratamiento alcalino.

Una propiedad importante intrínseca al ZnO obtenido mediante este tipo de procesos es la presencia de grupos hidroxilo superficiales y estables.

Al igual que en los métodos pirometalúrgicos, la pureza de los materiales iniciales influye notablemente en el ZnO obtenido.

Estos procesos suelen tener las siguientes tres etapas: 1) una etapa de lixiviación en la que se produce el ataque químico en fase acuosa del metal que se desea recuperar, 2) una o varias etapas de purificación, mediante las que se pretende retirar determinadas impurezas de la disolución antes de que ésta sea sometida a la etapa de precipitación, y 3) una etapa de precipitación que se utiliza para separar el metal valioso de la disolución.

Métodos a pequeña escala

Hay un gran número de técnicas disponibles para la producción de ZnO a pequeña escala o a escala laboratorio. Entre ellas destacan:

- Precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o ZnO a partir de disoluciones acuosas de sales de zinc.
- Extracción con disolvente orgánico y posterior pirólisis del nitrato de zinc.
- Deposición de películas finas.
- Síntesis en fase gas.
- Método sol-gel.

II.OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

1. Objetivos

Según la actual coyuntura de recesión económica todas las entidades, y por tanto las actividades fabriles, se ven obligadas a optimizar sus balances económicos y por tanto a incrementar la eficiencia en el uso de los recursos, minimizando pues las corrientes residuales y abaratando los costes de adquisición de las materias primas, es por ello, que todas aquellas iniciativas que vayan enfocadas a esta finalidad son bien recibidas por el tejido industrial.

Además si se tiene en cuenta que las iniciativas europeas pretenden establecer medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de los residuos, la reducción de los impactos globales del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso, tal y como indica la nueva “Directiva 2008/98/CE de residuos”, se ha desarrollado la presente iniciativa en la que la finalidad básica es la de desarrollar soluciones tecnológicas ambientales que resulten de interés y de aplicación para la mejora de los procesos como la inyección de zámak, tan característico en las empresas del sector juguete, producto infantil y de ocio de la Comunidad Valenciana.

Las mejoras se han afrontado desde el punto de vista de la optimización en la gestión de los residuos generados en dicho proceso industrial, mediante su valorización material y/o su descatalogación, teniendo en cuenta los principios marcados y las nuevas definiciones dadas por la propia directiva de referencia, comentada anteriormente.

Para ello se han estudiado los procesos generadores de estos residuos, así como diversas tecnologías, para definir una metodología que permite valorizar y/o descatalogar esta tipología de residuos, que en la actualidad se están gestionando como residuos peligrosos, en su gran mayoría, por lo que son depositados directamente en vertederos de seguridad, sin realizarse ningún tipo de valorización y desaprovechando todos los recursos en él contenidos.

Como fruto de la valorización se ha obtenido un subproducto como el óxido de zinc, con infinidad de aplicaciones, por lo que se ha estudiado también su validación dentro de varias aplicaciones industriales dentro del sector de la transformación de plásticos y del sector cerámico.

2. Planificación de la investigación

La investigación que se ha desarrollado en el presente trabajo sigue la siguiente planificación:

- 1) Estudio diagnóstico ambiental del sector/tejido industrial.
- 2) Recogida de muestras y caracterización de residuos.
- 3) Definición de un protocolo de descatalogación de residuos peligrosos.
- 4) Definición y experimentación de técnicas para la valorización de residuos.
- 5) Definición y validación de aplicaciones con los residuos y los subproductos obtenidos.

2.1. Estudio diagnóstico ambiental del sector/tejido industrial

Para conocer el punto de partida de esta investigación se realizó un estudio diagnóstico de la situación ambiental del sector, que nos sirvió para contextualizar la problemática del mismo y para centrar la investigación sobre los residuos de uno de los procesos industriales más representativos del sector (transformación de aleaciones metálicas no férreas (inyección de zámak)). Para ello, se siguió una metodología de trabajo que permitiese recopilar y analizar dicha información mediante cuestionarios y entrevistas a empresas del tejido industrial, tal y como se describe en el apartado “*III.3.1 Estudio diagnóstico ambiental del sector y análisis DAFO-CAME de resultados*”.

Este diagnóstico permitió obtener toda la información ambiental del sector, tal cual se detalla en los apartados “*1.2 Descripción del tejido industrial de la Foia de Castalla*” y “*1.3 Problemática ambiental*” de este documento. Con dicha información se realizó un análisis DAFO-CAME (apartado “*IV.1 Diagnóstico ambiental del sector*”) que permitió definir las estrategias futuras que se debe seguir a nivel general en el sector para la mejora de la eficiencia ambiental del mismo.

2.2. Recogida de muestras y caracterización de residuos

Posteriormente al diagnóstico, y una vez centrada la investigación en los residuos del proceso industrial de la inyección de artículos de zámak, se realizó una recogida de muestras de los residuos generados en dicho proceso productivo y luego se caracterizaron utilizando diversas técnicas tanto cualitativas como cuantitativas.

La metodología seguida se describe en el apartado “*III.3.2 Recogida de muestras y caracterización de residuos*”. Para ello se contó con la colaboración de diez empresas de la zona, así como de una empresa gestora de residuos peligrosos y no peligrosos. Los resultados y la discusión de los mismos se detallan en el apartado “*IV.2 Recogida de muestras y caracterización*”.

2.3. Definición de un protocolo de descatalogación

Al realizar la recogida de muestras e indagar sobre los modelos de gestión aplicables a estos residuos se detectó, la inexistencia de un procedimiento definido y válido que permitiese llevar a cabo la descatalogación de un residuo peligroso.

Para ello se tenía la posibilidad de elaborar, según lo que se describe en el apartado “*III.3.3 Descatalogación de residuos peligrosos*”, una batería de ensayos de caracterización de residuos dentro de lo indicado en la legislación vigente (anexo I del RD833/1988 y apartado A anexo 2 de la Orden MAM/304/2002) que permitiese validar un protocolo de descatalogación de residuos peligrosos, de modo que un residuo cuya gestión es como “peligroso” pudiese llevarse a cabo como “no peligroso”, con los beneficios económicos que ello conlleva para la empresa productora. Los resultados y la discusión de los mismos se detallan en el apartado “*IV.3 Descatalogación de residuos peligrosos*”.

2.4. Definición y experimentación de técnicas para la valorización de residuos

Teniendo en cuenta la descripción de los residuos identificados, procedentes de la inyección de zámak (Figura 85), se pueden diferenciar dos familias:

- Residuos compuestos por una fracción metálica (escorias de fundición, virutas y piezas defectuosas con o sin recubrimiento).
- Residuos compuestos por una mezcla de fracción metálica y fracción polimérica (lodos de vibrado).

Con estas familias de residuos se procedió a experimentar diversas técnicas que permitiesen su valorización (apartado “*III.3.4 Experimentación de técnicas para valorización de residuos*”) y así su reaprovechamiento, en vez de desperdiciarse sus recursos materiales al depositarse en vertederos de seguridad.

Las tecnologías que se testaron fueron:

- Residuos compuestos por fracción metálica: sublimación mediante arco voltaico y posterior oxidación para la obtención de óxido de zinc (ZnO).
- Residuos compuestos por una mezcla de fracción metálica y fracción polimérica: método físico/físico químico (térmico por combustión y pirólisis) y métodos electroquímicos.

Los resultados y la discusión de los mismos se detallan en el apartado “IV.4 Valorización de residuos”.

2.5. Definición y validación de aplicaciones de los residuos y de los subproductos obtenidos

Como punto final de la investigación se definieron las posibles aplicaciones resultantes de uno de los residuos (lodos de vibrado) sin ningún tipo de transformación química ni física y del principal subproducto que se obtenía (ZnO) con las distintas técnicas/tecnologías testadas de valorización. Y se estudiaron algunas de esas aplicaciones.

Por una parte se estudió la posible utilización directa del lodo de vibrado como carga en la formulación de polietileno de baja densidad (LDPE), sin realizarle ningún tipo de tratamiento de valorización previo al lodo. Y por otra parte se estudió la influencia del ZnO obtenido (conocido como “ZnO MUESTRA” a lo largo de la experimentación) en varias aplicaciones industriales dentro del sector cerámico, como son la síntesis de fritas y la síntesis de colorantes, tal y como se detalla en el apartado “III.3.5 Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos” de esta memoria.

Los resultados y la discusión de los mismos se detallan en el apartado “IV.5 Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos”.

III. EXPERIMENTAL

1. Materiales

Los materiales utilizados para el desarrollo de esta tesis han sido principalmente el polietileno y el óxido de zinc.

El primero, polietileno de baja densidad (LDPE), se ha empleado como base, en donde se ha introducido el lodo de vibrado como carga y se ha procedido a estudiar como afectaba a las propiedades del mismo.

El segundo, óxido de zinc (nombrado como ZnO REFERENCIA a lo largo de este documento), se ha utilizado como referencia para comparar el óxido de zinc obtenido por valorización (nombrado como ZnO MUESTRA a lo largo de este documento) en las dos aplicaciones industriales (síntesis de fritas y síntesis de colorantes).

Las características más importantes de los diferentes materiales se describen a continuación.

1.1. Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno de baja densidad que se ha utilizado en este estudio como sustrato, ha sido el LDPE ALCUDIA PE 019, suministrado por la empresa REPSOL YPF en forma de granza.

Es un polímero que no contiene aditivos y que es fabricado en autoclave y que por su baja viscosidad está indicado para procesarlo por moldeo por inyección, debido a la facilidad de su procesado, lo cual se complementa con una buena tenacidad, que permite su uso para fabricar artículos que vayan a estar sometidos a pequeñas tensiones.

Sus aplicaciones son muy diversas, desde componentes industriales, tapones, juguetes o productos cosméticos. En la inyección del LDPE es recomendable trabajar entre 180 y 240 °C como temperatura de fundido. En el caso de superar estas temperaturas debe procurarse que el tiempo de residencia en el cilindro de inyección sea el menor posible para evitar la degradación del material que originaría piezas de baja calidad e incluso la posible corrosión del molde y de la inyectora.

Las propiedades físicas y químicas del LDPE ALCUDIA PE 019 se detallan en la Tabla III.1 según lo indicado en su ficha técnica.

Tabla III.1. Propiedades físicas y químicas LDPE ALCUDIA PE-019.

| PROPIEDADES | VALORES |
|--|-------------|
| Índice de fluidez (190 °C, 2'16kg): | 20 g/10 min |
| Densidad nominal a 23 °C: | 919 g/l |
| Temperatura de reblandecimiento Vicat (carga 10 N): | 80 °C |
| Dureza Shore D: | 38 |
| Módulo de tracción: | 90 MPa |
| Resistencia a la tracción en el punto de rotura: | 9 MPa |
| Alargamiento en el punto de rotura (vel. 10 mm/min): | 25 % |

1.2. Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc utilizado como de referencia (que se nombrará como "ZnO REFERENCIA" a lo largo de este documento) es el AZSA 37 402 suministrado por ASTURIANA DE ZINC en formato de saco de papel reciclable de 25 kg.

A continuación se detallan en la Tabla III.2 y en la Tabla III.3, las propiedades químicas y físicas del ZnO REFERENCIA AZSA 37 402 según su ficha técnica.

Tabla III.2. Propiedades químicas del ZnO AZSA 37 402.

| PROPIEDADES | VALORES |
|---|-----------|
| ZnO: | > 99'8 % |
| Pb: | < 0'005 % |
| Cd: | < 0'003 % |
| Fe: | < 0'001 % |
| Cu: | < 0'001 % |
| Pérdida de peso a 105 °C: | < 0'2 % |
| Pérdida de peso a 825 °C: | < 0'3 % |
| Materia soluble en agua: | < 0'02 % |
| Materia insoluble en licor triamoniacoal: | < 0'01 % |

Tabla III.3. Propiedades físicas del ZnO AZSA 37 402.

| PROPIEDADES | VALORES |
|-----------------------------|-------------------------|
| Superficie específica: | 4 – 6 m ² /g |
| Densidad real: | 5'67 g/ml |
| Densidad aparente: | 0'7 – 1 g/ml |
| Rechazo del tamiz de 45 µm: | < 0'01 % |

Según la ficha técnica, los usos del mismo pueden ser: agentes colorantes, pigmentos, aditivos para combustibles, productos intermedios, reactivos de laboratorio, lubricantes y aditivos para lubricantes, agentes de recubrimientos y agentes de tratamiento de superficies metálicas, reguladores de procesos utilizado en la vulcanización o polimerización, reguladores de procesos diferentes a la polimerización o vulcanización, componentes de baterías, inhibidores de la corrosión y agentes desincrustantes, fertilizantes, agentes fotosensibles y otras sustancias fotoquímicas, otros agentes de proceso no citados anteriormente, semiconductores.

2. Equipos

A lo largo de toda la experimentación realizada en esta investigación se han utilizado diferentes equipos con distintas finalidades:

- *Espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR*. Utilizado para caracterizar la fracción polimérica de los lodos de vibrado.
- *Analizador de humedad Cobos FD720*. Utilizado para determinar la humedad de los lodos de vibrado.
- *Equipo TA INSTRUMENT TGA Q500*. Utilizado para realizar los barridos termogravimétricos de las muestras de lodos de vibrado y poder determinar la proporción de fracción polimétrica y metálica en dicho residuo.
- *Equipo de Rayos X de Fischerscope® modelo XRAY XDV-SDD*. Utilizado para caracterizar la fracción metálica de los lodos de vibrado.
- *Planta piloto de sublimación por arco voltaico*. Utilizada para testar el modelo pirometalúrgico para la valorización de los residuos constituidos por una única fracción metálica se ha utilizado un equipo que consiste de una planta piloto de sublimación por arco voltaico que se encuentra en las instalaciones de AIJU.
- *Equipo simultáneo TG-DTA / EM (marca METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851e/LF/1600) acoplado a un Espectrómetro de masas (equipo cuadrupolar de la marca PFEIFFER VACUUM modelo THERMOSTAR GSD301T)*. Utilizado para realizar la simulación del montaje de pirólisis para el tratamiento de los lodos de vibrado y obtener resultados cualitativos.
- *Equipo ICP-M modelo ELAN DRC-e PERKIN ELMER*. Utilizado para determinar la composición metálica de los lixiviados en el ensayo de deposición electrolítico.
- *Máquina de inyección modelo Mateu&Solé Meteor 270/75*. Utilizada para la obtención por inyección de las probetas de material plástico para hacer los ensayos mecánicos de tracción y flexión.
- *Máquina de extrusión de doble husillo co-rotante*. Utilizada para la obtención de la granza que posteriormente se inyectó para la obtención de las probetas.
- *Máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30*. Utilizada para realizar los ensayos de tracción y de flexión a las probetas de LDPE con cargas de lodos de vibrado.
- *Maquina de impacto Charpy METROTEC*. Utilizada para realizar los ensayos de impacto de los materiales plásticos.
- *Durómetro Shore D*. Utilizado para medir la dureza de materiales plásticos.
- *Simulador solar UVASPOT1000RF2*. Utilizado para realizar los ensayos de degradación a la exposición por radiación solar.
- *Equipo DSC METLER-TOLEDO 821*. Utilizado para realizar los ensayos de calorimetría diferencial de barrido de materiales poliméricos (LDPE con cargas de lodos de vibrado) y determinar temperaturas de degradación y de fusión del material.

- *Espectrofotómetro ColorFlex 45°/0°*. Utilizado para medir las coordenadas cromáticas (luminosidad, saturación y tono) de las probetas de LDPE con cargas de lodos de vibrado.
- *Otros equipos utilizados en la caracterización del “ZnO MUESTRA” han sido: Espectrofotómetro fluorescencia rayos X, EDX+SEM, Potenciometro electrodo selectivo de fluor, DRX (difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance), equipo de difracción de láser MASTERSIZER 2000 de la firma MALVERN, equipo TriStar 3000 de Micromeritics, microscopio de calefacción MISURA.*

A continuación se describen los equipos mencionados más relevantes.

2.1. Espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR

El espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR, dispone de un accesorio de reflexión total atenuada (ATR, Figura 48) y se soporta con un programa informático Onmic.



Figura 48. Espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR. Detalle accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de reflexión en un punto.

2.2. Analizador de humedad Cobos FD 720

El analizador de humedad Cobos FD 720 es el que se detalla en la Figura 49.



Figura 49. Analizador de humedad Cobos FD-720.

2.3. Equipo TA INSTRUMENT TGA Q500

El equipo TA INSTRUMENT TGA Q500 es el que se detalla en la Figura 50.



Figura 50. TG, TA INSTRUMENT Q500.

2.4. Planta piloto de sublimación por arco voltaico

La planta piloto de sublimación por arco voltaico (Figura 51) fue desarrollada a medida y dispone de dos módulos:

- Módulo de sublimación.
- Módulo de recogida y extracción de material obtenido.



Figura 51. Detalle planta piloto arco voltaico.

El módulo de sublimación está constituido por una cámara y por un equipo de generación de arco voltaico.

La *cámara* (Figura 52) está diseñada para soportar elevadas temperaturas, por lo que está construida con ladrillo refractario con un espesor de 110 mm y con unas dimensiones de 700x1250x1000 (ancho x alto x profundidad, en mm) en su parte exterior está ensamblado con una cubierta de chapa de hierro lacado de 4mm. A su vez, éste consta de una puerta en su parte frontal, con un visor de cristal de Actinio del tono 11 y vidrios de protección para el perfecto control del proceso.



Figura 52. Detalle cámara de generación del arco voltaico.

El *equipo generador de arco voltaico* es un equipo TIG (Tungsten Inert Gas) (Figura 53a), con un generador de corriente (marca Weldline, modelo CITG 160) (Figura 53b),

con la capacidad de regulación que le permite obtener altas temperaturas en la punta del electrodo (Figura 53c), con un alto rendimiento y un reducido consumo energético (Figura 53). El gas de protección y que va a optimizar la oxidación es el aire comprimido (Figura 53d). Los electrodos son de wolframio aleado con torio.

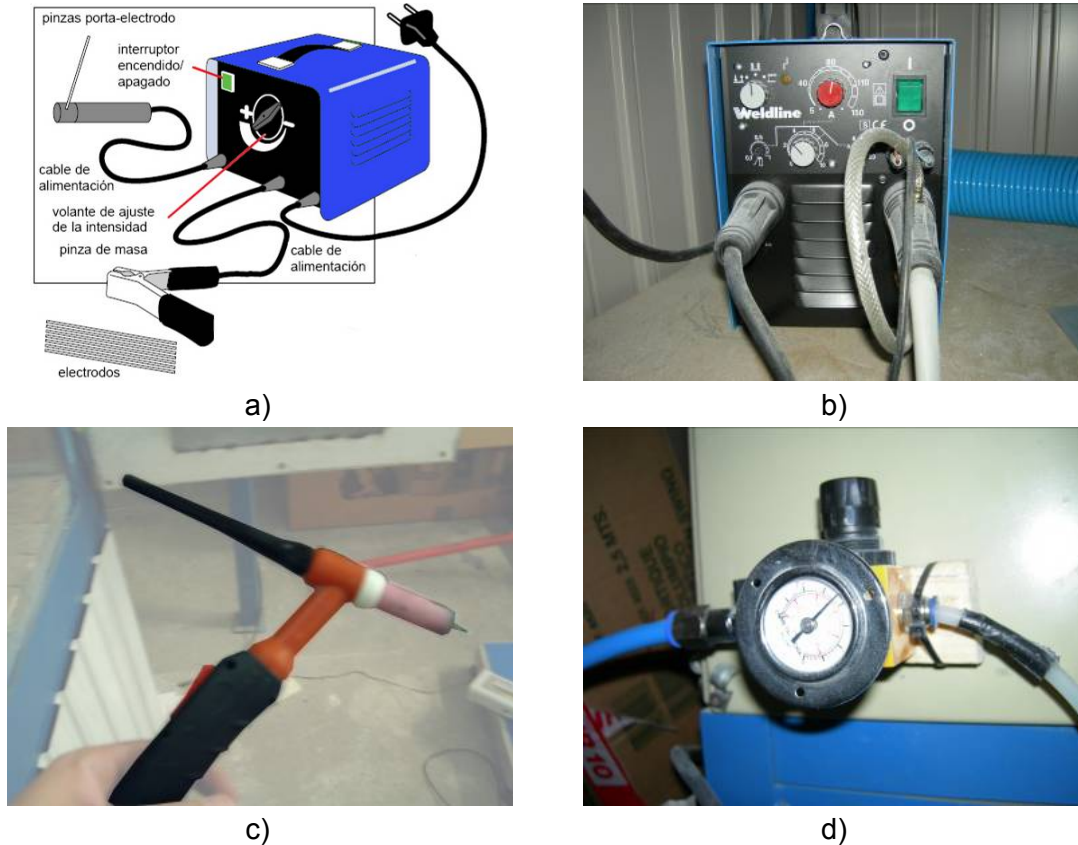


Figura 53. Detalle equipo TIG: a) partes equipo, b) generador, c) porta electrodos y d) regulación de aire comprimido.

El módulo de recogida y extracción del material está constituido por un sistema de conducción de las partículas sublimadas y de una cámara filtrante para su recogida.

En la parte superior de la cámara dispone de una sección de salida de gases con un diámetro de 300 mm (Figura 54a). Este conducto comunica las partículas sublimadas y oxidadas, y las conduce (Figura 54b) hasta a la cámara filtrante.



Figura 54. Detalle extracción: a) sección de salida y b) conducto comunicación.

Por último la cámara filtrante está compuesta por cinco filtros de mangas, fabricadas en poliéster aluminizado antiestático. Las mangas están únicamente sujetas desde su parte superior a la estructura de la cabina. Su disposición al tresbolillo, facilita que en el interior de cada filtro queden atrapadas la máxima cantidad de partículas, obteniendo un mayor rendimiento de los cinco filtros instalados. La cabina, debe permanecer completamente cerrada. Dispone de una puerta frontal, que permite la apertura y el cierre a disposición del operario. Pero es importantísimo, que durante el proceso de transformación la cabina esté sellada, para evitar fugas al exterior.



Figura 55. Detalle cámara filtrante.

El material de los filtros de mangas permite una temperatura máxima de trabajo de unos 130 °C, aproximadamente. Además poseen de unas dimensiones de poro muy pequeñas, prácticamente despreciables. Consigue con ello un sistema de recogida y almacenamiento de partículas adecuado. Finalmente la recuperación del material retenido en los filtros es recuperado manualmente.

2.5. Equipo simultáneo TG-DTA / EM (TG-DTA Mettler Toledo TGA/SDTA851e/LF/1600 / EM Pfeiffer Vacuum THERMOSTAR GSD301T)

El equipo simultáneo TG-DTA / EM (Figura 56) está constituido por un equipo TG-DTA (marca METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851e/LF/1600) acoplado a un espectrómetro de masas (equipo cuadrupolar de la marca PFEIFFER VACUUM modelo THERMOSTAR GSD301T).



Figura 56. Equipo simultáneo TG-DTA / EM.

2.6. Equipo ICP-M modelo ELAN DRC-e PERKIN ELMER

El equipo ICP-M modelo ELAN DRC-e PERKIN ELMER es un equipo de espectrofotometría de emisión atómica que utiliza plasma acoplado inductivamente y que permite la determinación de metales presentes en las muestras.



Figura 57. Equipo ICP-MS ELAN DRC.

2.7. Máquina de inyección modelo Mateu&Solé Meteor 270/75

La máquina de inyección (Figura 58) utilizada para la obtención de las probetas para la posterior caracterización mecánica de los materiales, es el modelo Mateu&Solé Meteor 270/75 (Barcelona, España).



Figura 58. Inyectora Mateu-Solé Meteor 270/75.

2.8. Máquina de extrusión de doble husillo co-rotante

La máquina de extrusión (Figura 59) utilizada para la obtención de la granza que posteriormente se utilizó para inyectar las probetas que se utilizaron en la caracterización mecánica de los materiales, es un equipo hecho a medida por la empresa DUPRA, S.A. (Castalla, España).



Figura 59. Extrusora de doble husillo co-rotante.

2.9. Máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30

La máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) permite realizar los ensayos de tracción y flexión (Figura 60).



Figura 60. Máquina universal ensayos tracción y flexión IBERTEST ELIB 30.

2.10. Máquina de impacto Charpy METROTEC

La máquina de impacto Charpy (Figura 61) utilizado fue un METROTEC, (San Sebastián, España) con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J.



Figura 61. Máquina de impacto Charpy METROTEC.

2.11. Durómetro Shore D

El durómetro utilizado fue un Instruments J Bot (Barcelona, España). Este equipo se utilizó para la medida de la dureza de los materiales plásticos.



Figura 62. Durómetro Shore D.

2.12. Simulador solar UVASPOT1000RF2

Para los ensayos de degradación por exposición solar se utilizó un simulador solar compuesto por una lámpara UV de mercurio de alta presión modelo UVASPOT 1000RF2 de 1000 W de potencia y 350 nm de longitud de onda.

2.13. Equipo DSC METLER-TOLEDO 821

Para llevar a cabo la calorimetría diferencial de barrido se utilizó una célula de medida METLER-TOLEDO 821 (Schwerzenbach, Suiza).

2.14. Espectrofotómetro ColorFlex 45°/0°

El espectrofotómetro utilizado fue un ColorFlex 45°/0°, (HunterLab, Reston, Estados Unidos).

3. Procedimientos y métodos

A continuación se detallan los procedimientos operativos y los métodos experimentales que se han seguido, para cumplir con la planificación de esta investigación, tal y como se ha descrito en el apartado “II.2. Planificación de la investigación”.

3.1. Estudio diagnóstico ambiental del sector y análisis DAFO-CAME de resultados

Teniendo en cuenta el censo de empresas existente y priorizando sobre aquellas empresas cuyo proceso productivo correspondía a alguno de los significativos mencionados anteriormente se tomó una muestra de 100 empresas, con la siguiente distribución geográfica (Figura 63).

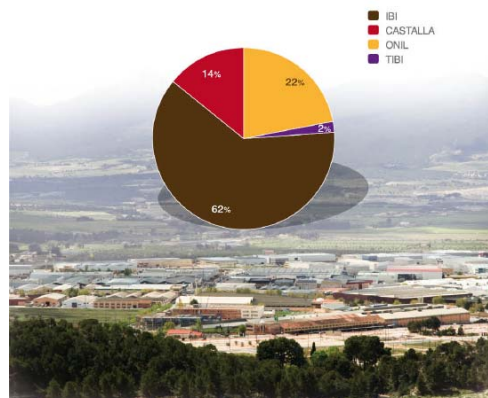


Figura 63. Distribución poblacional.

Para llevar a cabo el estudio se elaboraron una serie de cuestionarios (Figura 64) que se cumplimentaron con la ayuda de las empresas participantes.

En los mismos se abordaban distintas cuestiones referentes a los aspectos ambientales claves a nivel industrial y que correspondían a:

- Residuos peligrosos / residuos no peligrosos.
- Vertidos industriales.
- Emisiones atmosféricas.
- Consumos de envases y embalajes.
- Contaminación acústica y de suelos.
- Legionella.
- Consumos de energía y de agua.

- Uso de energías renovables.
- Aplicación de eco-diseño.



Figura 64. Cuestionarios utilizados.

Para el análisis de los datos y de la información recopilada se presentó de forma agregada para poder establecer un diagnóstico DAFO.

El análisis DAFO (Debilidades y Amenazas / Fortalezas y Oportunidades) se utiliza con frecuencia para ordenar las conclusiones de estudios diagnósticos y es muy útil para ver gráficamente las características básicas que un tejido industrial presenta, para así llegar a la formulación de las actuaciones de mejora que se han de seguir.

Las debilidades y fortalezas son internas a las empresas, y las amenazas y oportunidades son externas, presentándose en el entorno en donde se desarrollan.

El análisis consta de cuatro pasos:

1. **Análisis Interno.** Los elementos internos que se deben analizar durante el análisis DAFO corresponden a las fortalezas y debilidades que se tienen respecto a la disponibilidad de recursos de capital, personal, activos, calidad de producto, estructura interna y de mercado entre otros.
El análisis interno, permite fijar las fortalezas y debilidades de la organización, realizando un estudio que permite conocer la cantidad y calidad de los recursos y procesos con que cuenta el ente.
Para realizar el análisis interno de una corporación deben aplicarse diferentes técnicas que permitan identificar dentro de la organización que atributos le permiten generar una ventaja competitiva sobre el resto de sus competidores.
2. **Análisis Externo.** Los elementos externos que se deben analizar durante el análisis DAFO corresponden a las oportunidades y amenazas que la

empresa tiene frente a sus competidores, proveedores, legislación y gobierno.

3. Confección de la matriz **DAFO** y **DAFO/CAME**.
4. Determinación de las estrategias futuras/conclusiones.

3.2. Recogida de muestras y caracterización de residuos

Para llevar a cabo la recogida de muestras se contó con la participación de empresas de la zona, con las que habitualmente se colabora, así como con un gestor de residuos peligrosos y no peligrosos, tal y como se detalla en el apartado “IV.2 *Recogida de muestras y caracterización*”.

Las técnicas utilizadas para dicha caracterización se detallan a continuación:

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Esta técnica se utilizó para caracterizar la fracción polimérica de los “lodos de vibrado”.

Mediante esta técnica se caracterizaron las diferentes muestras, tal y como fueron recogidas.

El análisis de la composición química de la fracción plástica presente en las muestras se realizó mediante un espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR (Figura 65). Los espectros se recogieron en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con un ángulo de incidencia de 45° y 100 barridos empleando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR) y se analizaron por medio del programa informático Onmic. Mediante la técnica del ATR se restringe la penetración de la radiación IR en el material, y proporciona información sobre una zona superficial de aproximadamente 500 nm de profundidad.

La espectroscopia infrarroja permite obtener información sobre la estructura de un material polimérico. Es una técnica sencilla y de fácil aplicación. Cada material posee un espectro infrarrojo (IR) característico, debido a que absorbe en determinadas bandas, con lo que el espectro infrarrojo puede considerarse como una huella dactilar del material. Cabe comentar que la identificación de picos relevantes y su asignación no es siempre sencilla con lo que en muchos trabajos de investigación se requieren de la utilización de otras técnicas que corroboren los resultados [45].

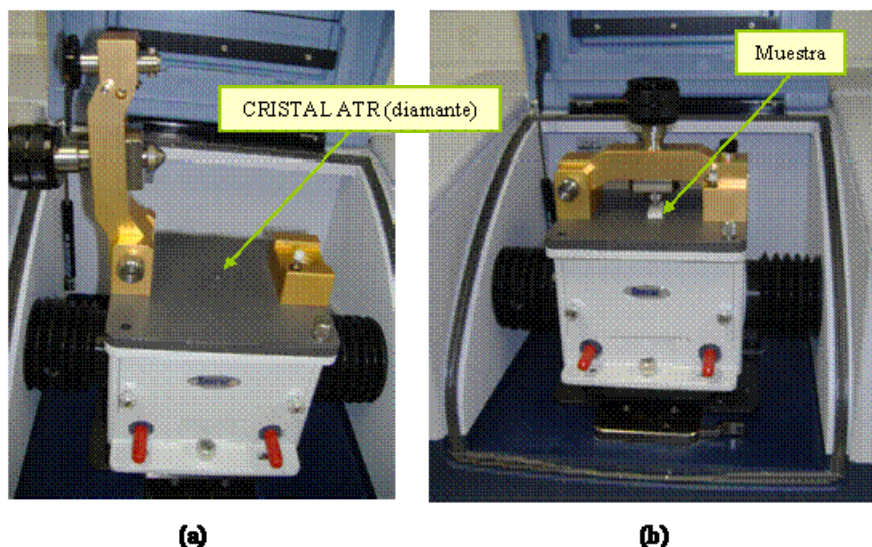


Figura 65. a) Accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de reflexión en un punto, b) colocación de las muestras para análisis.

ANALIZADOR DE HUMEDAD.

Las muestras de residuos recogidas, se les Se ha determinado la humedad de las muestras mediante un “Analizador de humedad Cobos FD- 720” (Figura 49) antes de realizar el análisis termogravimétrico.

La determinación de la humedad se ha realizado tras someter a la muestra a un calentamiento de 80 °C y una desconexión automática cuando el valor de pesaje es igual o inferior a 0'01% a lo largo de dos periodos consecutivos de 30 segundos.

Las muestras ensayadas han estado a la intemperie durante tiempo indeterminado en las distintas empresas que han facilitado las muestras.

TERMOGRAVIMETRÍA (TG).

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada [46]. Esta variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa.

Se ha realizado un análisis termogravimétrico de las diferentes muestras recogidas, mediante un equipo TA INSTRUMENT TGA Q500 (Figura 50). Los barridos de TG se realizaron sobre las muestras secadas. Las muestras se introdujeron en un crisol de platino y fueron sometidas a un calentamiento desde 30 °C hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno y de 600 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de oxígeno, para determinar su temperatura de descomposición y la presencia de cargas.

FLUORESCENCIA RAYOS X.

La caracterización elemental de las muestras de residuos (lodos de vibrado) se ha llevado a cabo empleando la técnica de fluorescencia de rayos X con energías dispersivas (EDFRX). Para ello, se han empleado los siguientes instrumentos:

- Equipo de Rayos X de Fischerscope® modelo XRAY XDV-SDD.
- Equipo de Rayos X de Thermo modelo QUANT´X.

Las condiciones generales para el análisis mediante Fischerscope, han sido:

- Measuring Conditions: 100 sec.
- Alta tensión = 50 kV (875) Filtro prim.= Al 1000.
- Colimador 2 = 0'30 Dm. Tensión de ánodo 1000 uA.
- Distancia med. = -0'22 mm.

Por otro lado, las condiciones generales para el análisis mediante el equipo de Thermo, se detallan en el siguiente cuadro resumen (Tabla III.4):

Tabla III.4. Condiciones generales equipo Thermo Fluorescencia Rayos X.

| | LOW ZB | MID ZC | HIGH ZA |
|---|----------|----------|---------|
| Voltage (kV) | 12 | 28 | 50 |
| Livetime (s) | 60 | 60 | 90 |
| Filter | Celulosa | Pd Thick | Cu Thin |
| Maximum energy (keV) | 40 | 40 | 40 |
| Warmup time (s) | 0 | 0 | 0 |
| <i>Current: auto, Counts Limit: 0, Atmosphere: Air, Count Rate: Medium.</i> | | | |

3.3. Descatalogación de residuos peligrosos

Tal y como se interpreta de la lista europea de residuos (LER) de la Orden MAM/304/2002 (Figura 66), en donde se detallan todos aquellos residuos que son considerados como peligrosos por definición y que por tanto deben de gestionarse como tales.

| | |
|--|--|
| <p>MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE</p> <p>3285 ORDEN MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valoración y eliminación de residuos y la lista europea de residuos.</p> <p>La Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos, establece el régimen jurídico básico aplicable a los residuos en España y, en tal sentido, habilita al Ministerio de Medio</p> | <p>19 02 Residuos de tratamientos físico-químicos de residuos (incluidas la escromatación, descianuración y neutralización).</p> <p>19 02 03 Residuos mezclados previamente, compuestos exclusivamente por residuos no peligrosos.</p> <p>19 02 04* Residuos mezclados previamente, compuestos por al menos un residuo peligroso.</p> <p>19 02 05* Lodos de tratamientos físico-químicos que contienen sustancias peligrosas.</p> <p>19 02 06 Lodos de tratamientos físico-químicos distintos de los especificados en el código 19 02 05.</p> <p>19 02 07* Aceites y concentrados procedentes del proceso de separación.</p> <p>19 02 08* Residuos combustibles líquidos que contienen sustancias peligrosas.</p> <p>19 02 09* Residuos combustibles sólidos que contienen sustancias peligrosas.</p> <p>19 02 10 Residuos combustibles distintos de los especificados en los códigos 19 02 08 y 19 02 09.</p> |
|--|--|

Figura 66. Detalle Orden MAM/304/2002.

Se observa, que por definición, cualquier residuo procedente de una instalación de tratamiento físico-químico de aguas residuales industriales se considera como residuo peligroso (código LER 19 02 05). Y dentro de este apartado se incluyen los ya mencionados lodos de vibrado.

Por los motivos mencionados anteriormente, se llevó a cabo una selección de residuos peligrosos, que históricamente se han gestionado como tales en el tejido industrial y que tenían potencial de descatalogarse por su baja toxicidad e incidencia ambiental, y que corresponden a los siguientes:

- Lodos de vibrado de zámak con restos de moletas de urea-formaldehído (Figura 67a).
- Lodos de vibrado de zámak con restos de moletas de poliéster (Figura 67b).
- Lodos de vibrado de zámak con restos de moletas de urea-formaldehído con mezcla de lodos físico-químicos (Figura 67c).
- Aguas con aceite (Figura 67d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 67. Residuos seleccionados para protocolo de descatalogación.

Los ensayos de caracterización realizados según lo indicado en la legislación vigente (anexo I del RD833/1988 y apartado A anexo 2 de la Orden MAM/304/2002) han sido los de lixiviado (según UNE-EN 12457-4), los de digestión de metales (según EPA 3051), los de metales (según EN 12506), los de toxicidad (según DIN-EN-ISO 11348-2), los de irritabilidad (según Directiva 92/69/CEE), los de corrosividad/inflamabilidad

(según Orden 13/10/1989), los de humedad (según UNE-EN 12880) y los de pH (según UNE-EN 12176), tal y como se indica en la Tabla III.5.

Tabla III.5. Métodos de caracterización para descatalogar residuos.

| PARÁMETRO | MÉTODO |
|---------------------|--|
| Lixiviado | UNE-EN 12457-4 |
| Digestión metales | EPA 3051 |
| Metales | EN 12506 |
| Toxicidad (H14) | DIN-EN-ISO 11348-2 |
| Toxicidad (H6) | Diario Oficial de las Comunidades Europeas (L383 A, 29/12/1992). Anexo Directiva 92/69/CEE |
| Irritabilidad (H4) | |
| Corrosividad (H8) | Orden 13/10/1989 |
| Inflamabilidad (H3) | |
| Humedad (%) | UNE-EN 12880 |
| pH | UNE-EN 12176 |

Una breve descripción de cada método se detalla a continuación:

- **Lixiviado.** La muestra se pone en contacto con agua en condiciones definidas para alcanzar el equilibrio entre las fases líquida y sólida. El residuo sólido se separa por filtración. Las propiedades de la fracción líquida (eluat) se miden empleando métodos desarrollados para el análisis del agua, adaptados para cumplir los criterios del análisis de eluatos.
- **Humedad y materia seca.** Las muestras se secan hasta peso constante en una estufa (105°C). la diferencia de peso, antes y después del proceso de secado, se utiliza para calcular el contenido de materia seca y el contenido en humedad.
- **Toxicidad (H6) e Irritabilidad (H4).** Se administra una dosis de 2 g/kg de muestra a cada animal, a la vez que se le aplica un preparado de la muestra a ensayar tópicamente. Los animales son sacrificados al final del ensayo y se evalúan los posibles efectos tóxicos en ellos.
- **Digestión metales.** La digestión se realiza con un equipo microondas, con objeto de reducir la interferencia de la materia orgánica y convertir el metal asociado a las partículas en una forma (normalmente el metal libre) que pueda determinarse por espectrometría de absorción atómica o espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo.
- **Metales.** Los metales se determinan, tras una digestión en microondas, por emisión atómica basada en la atomización por plasma de argón (ICP).
- **Toxicidad (H14).** Sobre la muestra se realiza el ensayo de toxicidad utilizando como microorganismos bacterias bioluminiscentes a 15°C y durante 15 minutos de incubación según la legislación vigente, determinándose la EC50 (concentración efectiva al 50%). EC50 indica que concentración de la muestra inhibe exactamente en un 50% la luminiscencia bacteriana. El valor de

toxicidad en Unidades Toxicológicas (UT) corresponde al inverso de EC50 en tanto por uno.

- **Corrosividad (H8)**. Se prepara una suspensión acuosa adecuada del lodo sólido o pastoso y el pH de la suspensión se determina potenciométricamente. En muestras líquidas, la medida se hace directamente. Mediante la medida del pH, se estudia la Corrosividad.
- **Inflamabilidad (H3)**. Se aplica a sustancias o preparados sólidos que puedan inflamarse fácilmente tras un breve contacto con una fuente de ignición y que continúen ardiendo o consumiéndose después del alejamiento de la fuente de ignición.

Los resultados se detallan en el apartado “IV.3 Descatalogación de residuos peligrosos”.

3.4. Experimentación de técnicas para valorización de residuos

Tal y como se ha comentado, la experimentación de técnicas para la valorización se dividió en dos bloques según la naturaleza de los propios residuos que se iban a estudiar:

- Residuos compuestos por fracción metálica: sublimación mediante arco voltaico y oxidación posterior para la obtención de óxido de zinc (ZnO).
- Residuos compuestos por una mezcla de fracción metálica y fracción polimérica: método físico/físico químico (térmico por combustión y pirólisis) y métodos electroquímicos para la obtención de zinc metálico.

RESIDUOS COMPUESTOS POR FRACCIÓN METÁLICA (ESCORIAS DE FUNDICIÓN, VIRUTAS y PIEZAS DEFECTUOSAS)

El método seleccionado para evaluar la reciclabilidad de los residuos compuestos por fracción metálica fué el de sublimación por arco voltaico y posterior obtención del óxido de zinc (ZnO).

Esta experimentación se llevó a cabo sólo con las escorias de fundición, ya que el contenido de esta tipología de residuos es la misma y a efectos prácticos las escorias son más fáciles y cómodas de manipular.

Para llevar a cabo la experimentación se utilizó una planta piloto de sublimación por arco voltaico que se dispone en AIJU, que queda descrito en el apartado “III.2 Equipos” de este documento.

El procedimiento operativo que se siguió fué:

- a) limpieza planta piloto, sobretodo para evitar posibles interferencias en los resultados, por depósitos procedentes de experimentaciones anteriores.
- b) Pesado de las muestra a testar y colocación en crisol de la muestra a tratar.
- c) Sublimación de la muestra por aplicación del arco voltaico (Figura 68).
- d) Recogida del polvo retenido en los filtros, pesado y caracterizado (Figura 69).

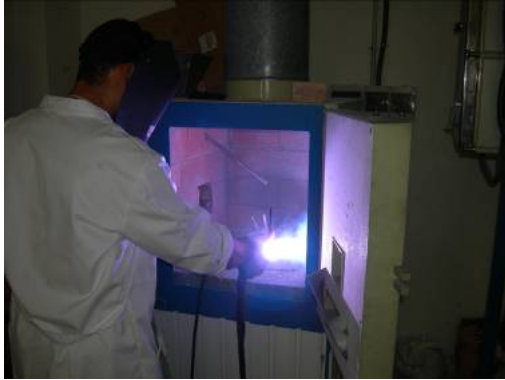


Figura 68. Sublimación de la muestra.



Figura 69. Recogida del polvo retenido.

Para caracterizar el polvo obtenido, que referenciamos como ZnO MUESTRA a lo largo de todo el estudio, se realizó un análisis químico [47], una determinación de las fases cristalinas mediante DRX (difracción de rayos X), un análisis de la morfología de las partículas mediante SEM (microscopía electrónica de barrido), una determinación de la distribución granulométrica, una medida de la superficie específica y un ensayo de sinterización en un microscopio de calefacción. La descripción de estos métodos se realiza a continuación:

- *Análisis químico.* Para la determinación de flúor se disgregó la muestra mediante una fusión alcalina y se determinó el flúor por potenciometría con un electrodo selectivo de flúor. El resto de elementos se determinó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando patrones de referencia que garantizaban la trazabilidad de las medidas.
- La *identificación de estructuras cristalinas* se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras.
- Para estudiar la *morfología*, las muestras se observaron y fotografiaron con un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) conectado a un microscopio electrónico de barrido (SEM).
- *Análisis granulométrico* por difracción Láser. La distribución de tamaños de partícula se determinó utilizando un equipo de difracción de láser

MASTERSIZER 2000 de la firma MALVERN. En este equipo, las partículas atraviesan un haz de luz láser y la luz que dispersan es recogida en 52 detectores. La distribución de tamaños se calculó con el software que incorpora el equipo, utilizando la teoría de Mie para interpretar la señal de dispersión de luz recogida por los detectores. Los cálculos se efectuaron considerando el índice de refracción del óxido de zinc (2'01) y un valor del coeficiente de absorción de 0'1. Las muestras se pusieron en suspensión utilizando una disolución acuosa de 1'8 g de hexametáfosfato sódico y 0'4 g de carbonato sódico anhidro en 1 litro de agua. A continuación, se sometieron a la acción de ultrasonidos durante 5 minutos y se dejaron en reposo al menos durante 24 horas con el fin de lograr la total dispersión de las partículas. Una vez pasado este tiempo, se sometieron de nuevo a 5 minutos de ultrasonidos y agitación magnética antes de introducirlas en la cubeta del equipo para efectuar las medidas correspondientes.

- La *superficie específica* se determinó por adsorción de nitrógeno (método BET) con un equipo TriStar 3000 de Micromeritics. Antes de realizar el ensayo, las muestras se secaron en estufa a 110 °C durante 2 horas y a continuación fueron sometidas a desgasificación por corriente de nitrógeno a 300 °C. Hay que destacar que en este apartado cada una de las muestras se ensayó por duplicado.
- El *ensayo de fusión* se llevó a cabo en un microscopio de calefacción MISURA. El microscopio de calefacción es un equipo que permite la visualización de una muestra cuando es sometida a un ciclo de calentamiento. Al mismo tiempo permite la grabación en soporte informático de la silueta de la muestra a lo largo del ensayo de fusión. A partir de las imágenes grabadas, es posible determinar la evolución de la contracción de la muestra en función de la temperatura, mediante un equipo de análisis de Figura. Con la ZnO MUESTRA (obtenida por valorización mediante el equipo de sublimación por arco voltaico) se conformó por prensado un botón cilíndrico de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura, el cual se colocó sobre un soporte, que a su vez se alojó en el portamuestras del microscopio de calefacción, donde se sometió a un ciclo de calentamiento con una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura máxima de 1000 °C. A partir de las imágenes grabadas se determinó la curva contracción-temperatura, así como las siguientes temperaturas características:
 - o Inicio de contracción (TIC), considerando como tal cuando el área de la silueta de la probeta es un 99% del área inicial de la misma.
 - o Final de contracción (TFC), considerando como tal, cuando la probeta deja de contraer.
 - o Reblandecimiento (TR), considerando como tal, cuando los bordes de la probeta comienzan a redondear.
 - o Esfera (TE), considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una esfera.

- ½ Esfera (T1/2), considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una semiesfera.
- Fusión (TF), considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico, equivalente a 1/3 del volumen de una esfera.

Todos estos ensayos se realizaron en comparación con un muestra de “óxido de zinc comercial calidad Gold Seal” que se describe en el apartado “III.1.2 Óxido de zinc (ZnO)” y al que nos referiremos como “ZnO REFERENCIA”, a lo largo de todo el documento.

RESIDUOS COMPUESTOS POR FRACCIÓN METÁLICA Y FRACCIÓN POLIMÉRICA (LODOS DE VIBRADO)

Ante la problemática que presentaba la mezcla de ambas fracciones, por su naturaleza y composición química, se definieron métodos experimentales que permitiesen valorar su comportamiento a diferentes variables (temperatura, gas portante (O₂, inerte,...), potencial redox,...) y por tanto su posible reciclabilidad.

Los métodos para evaluar la reciclabilidad de los residuos “lodos de vibrado” se dividieron en las siguientes categorías:

- Métodos químicos / físico-químicos:
 - Térmico por combustión.
 - Pirólisis.
- Métodos electroquímicos:
 - Electrodeposición.

Por otra parte se facilitaron muestras de lodos a empresas proveedoras de tecnologías punteras, para valorar la posible separación física por densimetría o por aplicación de corrientes electromagnéticas “Corrientes de Eddy o de Foucault” que según la bibliografía consultada [48-54] podrían resultar de interés. En ambos casos las respuestas fueron negativas, por lo que no era viable utilizar estas tecnologías para conseguir esta separación física.

Para el desarrollo del método térmico por combustión, se colocaron las 10 muestras de los lodos de vibrado seleccionados (Figura 86) en crisoles cerámicos para introducirlos en una mufla durante 30 minutos a 600 °C. De este modo se consiguió eliminar la fracción polimérica mediante su combustión.

Para el desarrollo del método químico por pirólisis, se utilizó un equipo simultáneo TG-DTA acoplado a un Espectrómetro de masas (TG-DTA-EM). El equipo de TG-DTA es de la marca METTLER TOLEDO modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, capaz de trabajar entre temperatura ambiente y 1600 °C.

En cuanto al Espectrómetro de Masas, se trata de un equipo cuadrupolar de la marca PFEIFFER VACUUM modelo THERMOSTAR GSD301T con un rango de masas de hasta 300 uma provisto de software para la realización de análisis cualitativos y cuantitativos.

El montaje (Figura 70) se detalla a continuación:



Figura 70. Detalle montaje pirólisis.

Las condiciones del ensayo son las siguientes:

- Temperatura de trabajo: entre temperatura ambiente y 600 °C.
- Atmósfera: inerte.

Mediante la Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas (TG-EM) es posible analizar los gases consumidos o emitidos por la muestra cuando ésta es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

Para el desarrollo del método electroquímico, se realizó con la finalidad de obtener zinc metálico y para ello se desarrollaron tres etapas principalmente. Una etapa de lixiviación, otra de purificación para eliminar las impurezas de la lejía obtenida en la lixiviación, y la etapa de acabado necesarias para poder producir el compuesto deseado.

A continuación se procede a explicar cada una de las etapas que conlleva el proceso hidrometalúrgico realizado:

- a) *Etapa de lixiviación.* El principal objetivo de esta etapa (Figura 71) era conseguir disolver en la lejía la máxima cantidad posible del zinc presente en el residuo.



Figura 71. Lixiviación muestra 4.

Cualquier reactivo químico que se desee utilizar como agente lixivante debe cumplir las siguientes características: 1) disolver la especie deseada y, al mismo tiempo, minimizar, dentro de lo posible, el ataque a las especies que no se desean lixiviar, 2) ser barato, ya que se utiliza en grandes cantidades, y 3) su regeneración debe poder realizarse en etapas posteriores al proceso hidrometalúrgico.

Como se recoge en la bibliografía [38, 55], la lixiviación ácida es más efectiva que la básica. Por ello, se decidió desarrollar un proceso hidrometalúrgico basado en lixivitaciones de carácter ácido.

Lo ideal desde el punto de vista del rendimiento en la lixiviación de zinc era realizar la lixiviación utilizando un ratio S/L (gramos de Sólido / litro agente Lixivante) lo menor posible ya que al incrementar dicho ratio en la lixiviación se observaba una disminución del rendimiento de la lixiviación del zinc así como un aumento en la concentración de impurezas.

Para llevar a cabo estas lixivitaciones ácidas se utilizó disoluciones de ácido sulfúrico de concentraciones comerciales, 96 % (v/v).

Puesto que la temperatura influye notablemente sobre la cinética de las reacciones de lixiviación, se decidió operar a una temperatura de entre 35-40 °C con el objetivo de favorecer la lixiviación. La presión de trabajo fue la atmosférica.

El ratio sólido-agente lixivante se varió en dos experimentos utilizando la misma muestra para ver el efecto que suponía. Siendo inicialmente un ratio S/L de 25 g de residuo por cada litro de agente lixivante (ácido sulfúrico) y probándose posteriormente un ratio S/L de 40. En cada uno de los ensayos se utilizó 1L de agente lixivante.

El tiempo de lixiviación empleado en todos los casos fue de 270 min. El tiempo variaba en función de las condiciones a las que se llevaba a cabo la lixiviación. Se consideró que ese tiempo era suficiente para conseguir lixiviar una cantidad suficiente de zinc.

Después de cada lixiviación se filtró la lejía para separarla del residuo sólido. Para ello se empleó el sistema de filtración a vacío mostrado en la Figura 72. Para realizar el filtrado se emplearon filtros de fibra de vidrio de $0,7 \mu\text{m}$ de tamaño de poro.

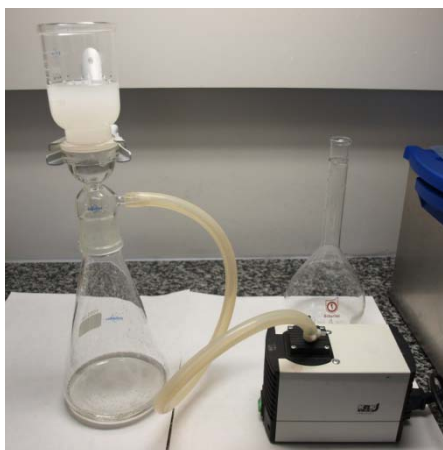


Figura 72. Sistema de filtrado.

Tanto las muestras líquidas (filtrado) como las sólidas (retenido) fueron tratadas con el fin de poder ser analizadas mediante ICP.

Las muestras sólidas que se analizaron mediante ICP fueron previamente disgregadas utilizando ácido nítrico y microondas.

Las muestras líquidas fueron diluidas con el fin de entrar en los límites de detección de la técnica.

b) *Etapas de purificación.* El principal objetivo que se perseguía en las etapas de purificación era la eliminación o, al menos, la reducción de la concentración de impurezas presentes en la lejía obtenida en la etapa de lixiviación.

Mediante esta etapa, se lograba aumentar la pureza en zinc y, por lo tanto, el valor añadido del producto obtenido en la posterior etapa de acabado.

Las principales etapas de purificación que se utilizaban habitualmente en la hidrometalurgia eran la oxidación y la cementación.

El objetivo principal de la oxidación era la eliminación de hierro.

El objetivo principal de la etapa de cementación era la eliminación de las impurezas metálicas presentes en la lejía.

En esta etapa las impurezas metálicas debían ser susceptibles a ser reducidas para, posteriormente, precipitar como consecuencia de la adición de un agente cementante.

Las lejías obtenidas en estas etapas de purificación fueron utilizadas en las ulteriores etapas de acabado con el fin de obtener el producto final deseado.

En este caso no se realizaron etapas de purificación.

c) *Etapa de acabado*. El principal objetivo de las etapas de acabado era la obtención de un producto final cuya naturaleza depende del proceso que se había seguido para obtener la lejía a tratar en esta serie de etapas.

En función del producto final que se quiera obtener, se precisaban una o varias etapas de acabado. Durante la operación en dichas etapas de acabado se debía maximizar la cantidad generada del producto final, así como la pureza del mismo.

Para la obtención de zinc metálico únicamente se precisaba llevar a cabo una etapa de electrólisis (Figura 73). En esta etapa se utilizó una lejía sulfúrica como electrolito. Se provocaba la precipitación del zinc contenido en dicha lejía al hacer circular una corriente eléctrica a través de la misma. Esa corriente eléctrica se generaba como consecuencia de la aplicación de un voltaje sobre los electrodos.

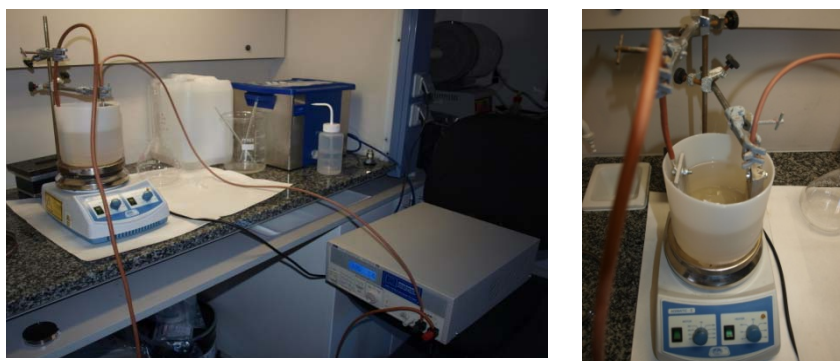


Figura 73. Montaje del proceso electrolítico.

Para maximizar la cantidad de zinc metálico depositado (Figura 74), así como la pureza del mismo, era necesario optimizar una serie de parámetros de operación tales como el voltaje aplicado, el tipo de cátodo utilizado, el tiempo durante el cual se mantenía la electrólisis o el tipo de lejía utilizada (obtenida a partir de los “lodos de vibrado”).



Figura 74. Electrodo depositado con zinc.

Los ensayos experimentales realizados en el estudio de las etapas de acabado para producir zinc electrolítico se llevaron a cabo a presión atmosférica y temperatura de entre 35 y 45 °C ya que según se ha visto en la bibliografía [56] es la temperatura que se suele utilizar en los procesos industriales.

Los valores más comúnmente utilizados en los procesos electrolíticos para la obtención de zinc metálico a partir de lejías obtenidas mediante el tratamiento de minerales de zinc se encuentra entre 3'25 y 3'50 V. Sin embargo, en [56] se recoge que, para optimizar la electrólisis de una lejía obtenida al tratar residuos sólidos generados en la galvanización, es necesario operar con un voltaje que se encuentre entre 3'33 y 4'95 V.

El valor del voltaje aplicado en los ensayos realizados fue de 4 V.

Se utilizaron un cátodo de plomo y un ánodo de aluminio.

Una vez concluido cada uno de los ensayos, se determinó, a través del correspondiente análisis mediante ICP, la composición en especies metálicas de la lejía y del sólido depositado.

Además del tipo de cátodo y del voltaje a utilizar, el tiempo es otro parámetro crítico en la etapa de electrólisis.

El tiempo empleado en la etapa de electrólisis fue de 180 min.

3.5. Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos

En este punto se realizaron distintos estudios de validación, el primero se llevó a cabo con los propios lodos de vibrado, al utilizarlos como cargas en la formulación de polietileno de baja densidad (LDPE) para ver como influía en su comportamiento el material. Por otra parte y con el principal subproducto obtenido de la valorización (óxido de zinc – referenciado como “ZnO MUESTRA” en toda la investigación) se llevaron a cabo dos estudios de validación más en su aplicación en usos industriales relacionados con el sector cerámico. La metodología seguida en estos 3 estudios de validación se describe a continuación:

APLICACIONES SECTOR PLÁSTICO: FORMULACIÓN DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

En esta parte del estudio se utilizaron varias muestras de lodos de vibrado recogidas según lo indicado en el apartado “III.3.2 Recogida de muestras y caracterización de residuos” (una muestra con restos de moletas de urea-formaldehído que corresponde a la muestra 8 (Figura 86h) y otra con restos de moletas de poliéster que corresponde a la muestra 3 (Figura 86c).

Se estudió el comportamiento (*mecánico, térmico y colorimétrico*) que tiene el LDPE al añadirle como cargas, distintas concentraciones (0%, 5%, 10%, 20% y 30%) de las muestras de lodos de vibrado, comentadas en el punto anterior.

Para el *estudio mecánico*, se realizaron ensayos de comportamiento a la tracción y a la flexión, así como de impacto (charpy) y de medición de la dureza (shore D).

Para ello se prepararon 5 matrices que se utilizaron al hacer las mezclas y que van desde el LDPE sin carga, hasta el LDPE con varias cargas de lodo de vibrado (5, 10, 20 y 30%, porcentaje en peso), tal y como se describe en la Tabla III.6.

Tabla III.6. Mezclas LDPE – LODO UREA.

| NOMBRE | CANTIDAD | |
|----------------------|----------|---------------|
| | LDPE (g) | LODO UREA (g) |
| LDPE | 450'00 | 0'00 |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 450'00 | 23'68 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 450'00 | 50'00 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 450'00 | 112'50 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 450'00 | 192'86 |

Las mezclas de LDPE con lodos de vibrado se agitaron manualmente en recipientes sellados y posteriormente se procedió a la fabricación de granza mediante extrusión a una temperatura de 165 °C. La extrusora utilizada es de doble husillo co-rotante de DUPRA S.A.

Posteriormente se obtuvieron 5 probetas para cada uno de los ensayos mecánicos. Para ello se utilizó la máquina de inyección modelo Mateu-Solé Meteor 270-75, con cada una de las granzas de las diferentes mezclas mencionadas arriba. La temperatura de inyección fue de 165 °C y se utilizó un molde con acabado de brillo especular con las dimensiones de las probetas para los ensayos de tracción e impacto.

Posteriormente se tuvo en cuenta que el comportamiento mecánico a *tracción* de un material refleja la relación entre el estado o nivel de tensiones que soporta el material y su respuesta ante tal perturbación, reflejada a través de una deformación de naturaleza elástica o plástica. Uno de los ensayos mecánicos más importantes para conocer el comportamiento mecánico de un material es el ensayo de tracción que permite obtener el diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, a partir del cual se puede extraer información sobre los tramos de deformación elástica y plástica así como algunos parámetros que definen el comportamiento a tracción tales como el módulo elástico, tensión de rotura y % de alargamiento a la rotura. En el ensayo de tracción se somete una probeta de determinada geometría a la acción de un esfuerzo axial, habitualmente hasta la fractura.

La información que aporta el ensayo de tracción es muy completa en tanto en cuanto permite cuantificar la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes (módulo elástico o de Young y tensión de rotura) y dúctiles (% de alargamiento a la rotura). Las formas de trabajo en un ensayo de tracción son múltiples permitiendo incluso trabajar en condiciones de fatiga. Lo habitual es realizar un control por carrera, es decir estableciendo una velocidad constante de separación de las mordazas aunque algunos equipos también permiten trabajar con un control por fuerza manteniendo una velocidad de incremento de fuerza constante a lo largo de todo el ensayo.

El área encerrada bajo el ensayo de tracción es útil para estimar la tenacidad de un material, entendida como el trabajo o energía que consume un material en el proceso de deformación y fractura.

Con respecto al ensayo de *flexión*, éste permite medir la resistencia a la flexión de un material plástico rígido o sea permite medir su rigidez. Este ensayo es casi tan habitual en materiales poliméricos duros como el ensayo de tracción, y tiene las ventajas de simplificar el mecanizado de las probetas y evitar los problemas asociados al empleo de mordazas. Entre las principales limitaciones se encuentra la imposibilidad de

obtener información relevante en materiales poliméricos blandos como son las espumas flexibles y los cauchos.

El parámetro más importante que se obtiene de un ensayo de flexión es el módulo de elasticidad (también llamado módulo de flexión). En función del número de puntos de apoyo pueden realizarse varios tipos de ensayos de flexión: flexión en tres puntos, en cuatro puntos o incluso flexión de una viga en voladizo.

Los ensayos de tracción y flexión se realizaron en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) a una velocidad de 10 mm/min a temperatura ambiente. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo de tracción y flexión se realizaron de acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 527 y UNE-EN ISO 178 respectivamente. Se ha utilizado un número no inferior 5 probetas para cada una de los materiales ensayadas.

Por otra parte, las técnicas de ensayo de *impacto* están bien establecidas para caracterizar la fragilidad y fractura de los materiales. Un ensayo de impacto normalizado es el ensayo Charpy, que sirve para medir la resistencia al impacto a través de la resiliencia. La probeta tiene forma de barra de sección cuadrada, en la cual se puede practicar una entalla de diferente geometría con el fin de evaluar el comportamiento del material en presencia de concentradores de tensión. La carga de impacto se aplica de un golpe con un martillo en forma de péndulo preestablecida una altura h . La energía absorbida por la probeta en el proceso de deformación y fractura en el impacto, se determina a partir de la diferencia de alturas del péndulo entre el punto inicial antes del ensayo y la altura alcanzada después del impacto.

Los ensayos de impacto se realizaron mediante una maquina de impacto Charpy (*Metrotec, S.A, San Sebastián, Spain*) con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J. Las probetas utilizadas han sido entalladas. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo de tracción se realizaron de acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 179. Se ha utilizado un número no inferior 5 probetas para cada una de los materiales ensayadas.

Por último, otra propiedad mecánica de interés es la *dureza*, que se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. En las pruebas de dureza se mide la profundidad o tamaño de huella resultante tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago, lo cual se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella y, consecuentemente, menor dureza. Las durezas medidas tienen solamente interés desde el punto de vista relativo (no absoluto); son útiles para comparar comportamientos de diferentes materiales pero no para diseño y cálculo. Para materiales plásticos de dureza intermedia se emplea el durómetro Shore con la escala D ya que la escala A es para materiales de naturaleza elastomérica, muy blandos.

Los ensayos de dureza se realizaron mediante la utilización de un durómetro Shore D (*Instruments J Bot, S.A., Barcelona, Spain*). Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868. Se ha utilizado un número no inferior 5 probetas para cada una de los materiales ensayadas.

El estudio térmico, se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Este método es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos [46, 57]. Esta técnica además de permitir la identificación de plásticos, permite estudiar diferentes propiedades de un material cuando se somete a un programa térmico. En el presente estudio, la técnica ha sido utilizada con el objeto de realizar una comparación entre el comportamiento térmico del LDPE sin cargas y con distintas cargas de lodos de vibrado.

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada. El flujo de calor corresponde a la potencia suministrada para ello. La potencia suministrada en función del tiempo representará la cantidad de energía aceptada o cedida. La energía suministrada corresponderá a una variación de energía en la muestra.

Mediante esta técnica se permite obtener información sobre las diferentes transiciones térmicas típicas de un material polimérico. Los parámetros a identificar pueden ser:

- transiciones vítreas: se identifican con un salto en la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del material. Por lo general, la capacidad calorífica aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea del material [58].
- cristalización: aparece sólo en algunos polímeros y se identifica con un pico exotérmico ya que los procesos de cristalización ceden energía. Este fenómeno puede ser apreciado tan solo en los plásticos semicristalinos como es el caso del polietileno.
- Fusión: aparece como un pico endotérmico ya que se requiere un aporte de energía para romper la estructura compacta de las zonas cristalinas. Característica de los termoplásticos parcialmente cristalinos.
- Degradación: debido a la naturaleza de los materiales poliméricos, basados en el carbono, a cierta temperatura se inicia su combustión [59].

El registro de DSC se realizó con una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de técnicas de

análisis térmico integrables de la serie STAR e2000. Para el análisis se utilizó una cantidad de material de LDPE en forma de granza en los 5 y los 10 mg. Como crisoles de medida se utilizaron crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 ml, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas de purga empleado era el nitrógeno, con un caudal de 66 ml/min. Se efectuó una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Indio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos. A la muestra se le aplicó un ciclo térmico dinámico entre 30 °C y 350 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Las características técnicas del equipo empleado se detallan en la Tabla III.7.

Tabla III.7. Características del equipo DSC.

| PARÁMETRO | VALOR |
|--|--|
| Rango de temperatura | T _{amb} hasta 700°C |
| Precisión en temperatura | ± 0'2 °C |
| Reproducibilidad temperatura | ± 0'1 °C |
| Velocidad de calentamiento | 0 (condiciones isotérmicas hasta 100 °C/min) |
| Velocidad de enfriamiento (aire) | Máx. T hasta 100 °C en 8-9 min |
| Velocidad de enfriamiento (N ₂ líquido) | 100 °C hasta - 100 °C en 15 min |
| Precisión medidas de entalpía | ± 2 % |
| Tipo de sensor | Cerámico |
| Constante de tiempo de señal | 2'3 s |
| Rango de medidas 100 °C | ± 350 mW |
| Rango de medidas 300 °C | ± 250 mW |
| Rango de medidas 700 °C | ± 200 mW |

A continuación se realizó un estudio de evaluación de la degradación de las mezclas plásticas a la exposición solar por radiación UV, ya que esta radiación provoca variaciones generalizadas en las diferentes propiedades de los materiales poliméricos, como son las temperaturas de degradación. El estudio del efecto de la radiación UV sobre las muestras de LDPE aditivadas con lodos de vibrado se llevaron a cabo mediante un simulador solar compuesto por una lámpara UV de mercurio a alta presión modelo UVASPOT 1000RF2 de 1000 W de potencia y 350 nm de longitud de onda. Las muestras fueron sometidas a diferentes tiempos de exposición al simulador solar, como son 10h, 20h, 30h y 40h.

Para el estudio colorimétrico, se tuvo en cuenta que existen técnicas experimentales de espectrofotometría desarrolladas específicamente como herramientas en la cuantificación del color o aspecto superficial de un material. El color es un factor importante a tener en cuenta, e industrialmente puede ser una característica decisiva en el acabado superficial y estético del material, y es determinante para el éxito

comercial de innumerables productos sobre todo en materiales poliméricos. Considerando el color como una característica del producto es imprescindible su control, lo que supone poder cuantificar y cualificar el color.

En este proceso de cuantificación hay que tener en cuenta que éste se ve afectado por muchas causas, como son la iluminación, el tamaño de la muestra, su textura y brillo, así como los colores que hay alrededor de la misma. Además, el color es un fenómeno subjetivo que depende del observador y de la fuente de luz, variables que siempre se deben definir al especificar un color de un objeto.

El espectrofotómetro utilizado fue un ColorFlex 45°/0°, (HunterLab, Reston, Estados Unidos). Es un equipo diseñado para medir los factores de reflectancia y de transmitancia espectrales, cuyo objetivo es comparar para cada longitud de onda el flujo radiante reflejado o transmitido por el objeto incidente.

El flujo radiante emitido por la fuente pasa al monocromador, lo dispersa y transmite una banda estrecha de longitudes de onda a través de la rendija de salida, que incide sobre el objeto a medir.

Los colores se representan matemáticamente por diversos métodos, el método matemático de identificación del color que emplea el equipo utilizado es el CIELAB; el modelo está definido en la publicación CIE nº15 y utiliza las coordenadas $L^* a^* b^*$, de ahí su nombre original sea CIE 1976 $L^* a^* b^*$. El modelo de 1976 reasigna el estándar XYZ del modelo CIE XYZ(1964) y anteriormente creado por la "Comisión Internationale de l'Eclairage" (CIE) del 1931 quien definió los tres colores primarios. Éstos son colores imaginarios definidos de manera matemática con funciones para igualar colores positivos que especifican la cantidad de cada color primario para describir cualquier color: rojo (615nm), verde (540nm) y azul (479nm) del espectro.

En el espacio CIELAB se definen unas magnitudes colorimétricas que se derivan matemáticamente de los valores triestímulo y pueden considerarse una respuesta de los observadores patrones al estímulo luminoso. Tratando de imitar a los observadores reales, estas respuestas se hacen depender del tipo de estímulo y del blanco de referencia.

Los estímulos dependientes aparecen a los observadores reales como estímulos no autoluminosos, en el caso de cualquier superficie o material no emisor de luz. Como blanco de referencia se tomará el difusor perfecto cuyos valores triestímulo son los del iluminante utilizado y se designan X_n , Y_n , Z_n . El espacio de color CIELAB es un sistema coordinado cartesiano definido por tres coordenadas colorimétricas, $L^* a^* b^*$, magnitudes adimensionales (Figura 75).

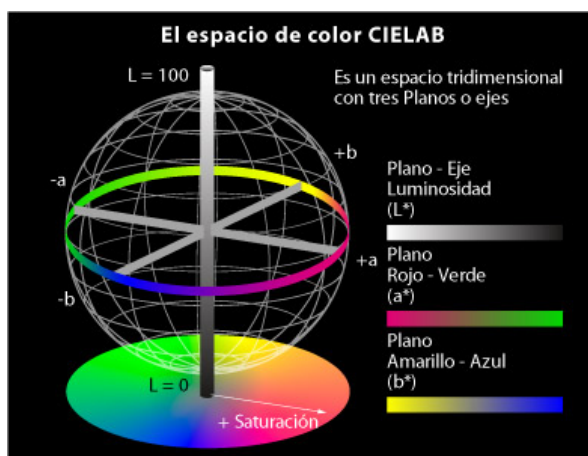


Figura 75. Espacio de color CIELAB.

Correspondiendo el subíndice al blanco de referencia, que por ejemplo, en el caso del vino, sería agua destilada, lo que da en el cálculo el iluminante C según el método oficial. La coordenada L^* recibe el nombre de Luminosidad o claridad y puede tomar valores entre 0 y 100, Se refiere a la cantidad de luz percibida que reflejan o transmiten los materiales.

Las coordenadas colorimétricas a^* (Saturación, define el eje rojo/verde) y b^* (ángulo de tono, define el eje amarillo/azul) forman un plano perpendicular a la Luminosidad. La coordenada a^* define la desviación del punto acromático correspondiente a la Luminosidad, hacia el rojo de $a^* > 0$, hacia el verde si $a^* < 0$. Análogamente, la coordenada b^* define la desviación hacia el amarillo si $b^* > 0$, hacia azul si $b^* < 0$.

El conjunto a^* , b^* recibe el nombre de Cromaticidad y junto con la Luminosidad definen el color de un estímulo. Se corresponde con el término cromaticidad (x , y), y como él, no indica explícitamente el tono y la saturación.

Con esta técnica se puede cuantificar y definir de una manera exacta una medida de color, la tonalidad o su aspecto estético.

Por último se realizó un estudio de evaluación de la degradación del color a la exposición solar por radiación UV, ya que esta radiación provoca variaciones generalizadas en las diferentes propiedades de los materiales poliméricos, como es el color. El estudio del efecto de la radiación UV sobre las muestras de LDPE aditivadas con lodos de vibrado se llevaron a cabo mediante un simulador solar compuesto por una lámpara UV de mercurio a alta presión modelo UVASPOT 1000RF2 de 1000 W de potencia y 350 nm de longitud de onda.

APLICACIONES SECTOR CERÁMICA: SÍNTESIS DE FRITAS.

Las fritas son un material vítreo insoluble en forma de escamas ó gránulos que resulta de un proceso de enfriamiento rápido del fundido de una mezcla de materias primas inorgánicas a alta temperatura ($t^{\text{a}} \text{fusi}=1350-1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en un horno de fusión.

La principal aplicación de la frita cerámica es la fabricación de esmaltes cerámicos (suspensión acuosa de una mezcla molturada de fritas, material no fritado, aditivos y colorantes, también conocida como barbotina). Cuando los esmaltes son aplicados en la superficie de bizcochos cerámicos y después cocidos, confieren una capa impermeable, protectora y decorativa, proporcionando al azulejo su belleza y características técnicas específicas, como la impermeabilidad, la dureza y la resistencia al rayado, a los ácidos, a la abrasión y los detergentes, etc.

El estudio se llevó a cabo de modo que se comparasen las propiedades de fritas sintetizadas con óxidos de zinc obtenidos como subproducto de la valorización (ZnO MUESTRA), con fritas obtenidas a partir de un óxido de zinc comercial de elevada calidad (ZnO REFERENCIA, descrito en el apartado "III.1.2 Óxido de zinc (ZnO)"), manteniendo constante el resto de variables de síntesis (restantes materias primas y tratamiento térmico). Se escogió una frita para llevar a cabo los estudios, que corresponde a un mate de zinc (referencia FM).

Las propiedades a comparar en las fritas sintetizadas fueron:

- Aspecto de las fritas (homogeneidad, color, etc.).
- Presencia de fases cristalinas tras la fusión.
- Curva de sinterización y temperaturas características.
- Análisis térmico simultáneo para identificar los procesos que conllevan un intercambio térmico o una alteración en la masa, de las fritas.
- Características de los vidriados obtenidos a partir de las fritas.
 - Intervalo de cocción para determinar variaciones en la temperatura de maduración.
 - Brillo para obtener una medida del aspecto. Se ensayó el brillo a 60° y a 85° .
 - Color desarrollado por las fritas, junto con medidas de blancura y amarillez para el vidriado blanco de circonio.

Las materias primas utilizadas fueron los siguientes:

- Cuarzo SE-8.
- Silicato de circonio micronizado.
- MgO, K_2CO_3 , Li_2CO_3 ,
- CaCO_3 , BaCO_3 , Al_2O_3 .
- H_3BO_3 ,
- Na_2CO_3 .
- ZnO calidad Gold Seal (ZnO REFERENCIA).

- ZnO obtenido como subproducto de la valorización de los residuos de escorias de fundición mediante planta piloto de sublimación por arco voltaico (ZnO MUESTRA).

A las fritas sintetizadas a partir de ZnO MUESTRA se les añadió el código "A" a su referencia (fritas FMA). A las fritas sintetizadas a partir de ZnO REFERENCIA se les incluyó una "I" en su referencia (fritas FMI).

Las materias primas de cada frita se dosificaron por pesada, y se homogeneizaron en un molino de bolas vía húmeda, utilizando acetona como fluido. La suspensión obtenida se secó bajo lámparas de infrarrojos y el polvo resultante se tamizó en una malla de 600 micras para evitar la presencia de aglomerados de gran tamaño.

Porciones de 500 gramos de cada una de las mezclas de partida se introdujeron en crisoles de mullita, que a su vez se alojaron en el interior de un horno eléctrico para la fusión de vidrio. El esquema del tratamiento térmico utilizado para todas las fritas fue el mismo, un calentamiento a 10 °C/min hasta la temperatura máxima deseada, seguido de 30 minutos de permanencia a la misma. Finalizado el tiempo de permanencia, el crisol se extrajo del horno (Figura 76) y su contenido se vertió sobre agua para provocar la vitrificación de la masa (Figura 77).



Figura 76. Extracción del crisol.



Figura 77. Enfriamiento rápido sobre agua.

La frita obtenida (Figura 78) en cada fusión se secó bajo lámparas de infrarrojos y se guardó para someterla a los distintos ensayos de caracterización.



Figura 78. Vitrificación de la frita obtenida.

Para comparar las características de cada una de las fritas sintetizadas se prepararon probetas esmaltadas, que se cocieron con un tratamiento térmico con una estructura fija, pero utilizando diferentes temperaturas máximas.

La preparación de los esmaltes se llevó a cabo molturando en un molino planetario la siguiente carga:

- 244 g esferas grandes.
- 163 g esferas pequeñas.
- 75 g. de frita.
- 6 g de caolín.
- 0'25 g de tripolifosfato sódico.
- 0'25 g de carboximetilcelulosa.
- 34'75 g de agua.

El tiempo de molienda fue 11 minutos para las dos fritas ensayadas.

Generalmente entre la base arcillosa de un producto cerámico (p.ej.: baldosas,...) y el esmalte se suele colocar el engobe, que es una superficie que facilita el acoplamiento del esmalte y la base.

Cada suspensión se aplicó a patín sobre un soporte de revestimiento blanco bizcochado sin engobar (anchura del paso del patín: 0'8 mm). De cada suspensión se obtuvieron varias probetas, que se secaron en estufa a 110 °C un mínimo de 2 horas.

Las probetas se cocieron en un horno rápido de laboratorio con un ciclo tipo pavimento cerámico, caracterizado por una permanencia de 6 minutos a la temperatura máxima establecida en cada caso (en la Figura 79, se representa una curva de cocción típica para el horno utilizado).

Se ensayaron varias temperaturas de cocción en el entorno de 1100 °C, para comparar la evolución de las características de cada frita en función de la temperatura máxima, y así obtener mayor información sobre el comportamiento de cada una. El intervalo de temperaturas se ajustó a las características de la frita.

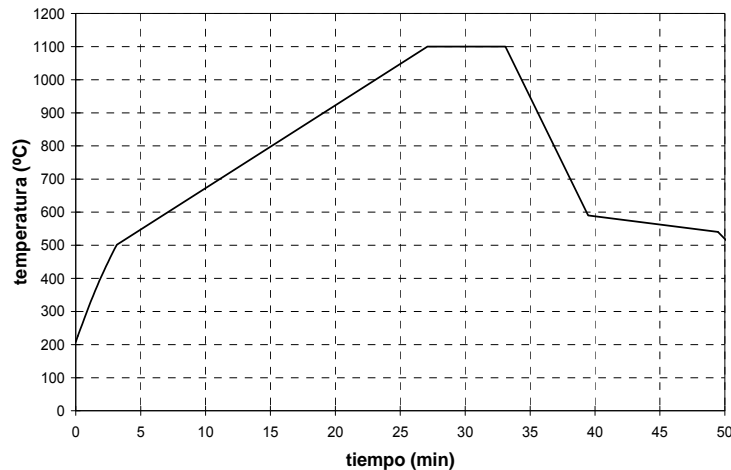


Figura 79. Curva de cocción probetas.

APLICACIONES SECTOR CERÁMICA: SÍNTESIS DE COLORANTES.

Los colorantes cerámicos son preparados de fritas, pigmentos cerámicos y varias materias primas inorgánicas. Junto a los esmaltes, los colorantes son los principales componentes de las diferentes superficies aplicadas a las baldosas cerámicas.

Los colorantes cerámicos se presentan normalmente en forma de polvo y se comercializan con una distribución de tamaño de grano definida en función de los efectos decorativos que se quieran conseguir.

Los colorantes cerámicos están compuestos por óxidos de diferentes elementos (aluminio, antimonio, cadmio, zinc, cobalto, cromo, estaño, hierro, manganeso, níquel, silicio, vanadio...). La mezcla de estos componentes se moltura hasta obtener polvo muy fino. A menudo la mezcla ya molida se vuelve a calcinar y se vuelve a moler para conseguir las propiedades y textura deseada.

Para poder aplicar ese polvo a un soporte cerámico, éste se mezcla con sustancias orgánicas líquidas con el fin de adherir los colores cerámicos al sustrato. Durante la cocción las sustancias orgánicas desaparecen y los colores cerámicos se funden y reaccionan con la superficie cerámica

El estudio se llevó a cabo escogiendo dos pigmentos cerámicos con diferentes colores y estructuras cristalinas. En dichos pigmentos se evaluaron las variaciones en sus características al sinterizarlos a partir de un óxido de zinc comercial de alta calidad (ZnO REFERENCIA, descrito en el apartado “III.1.2 Óxido de zinc (ZnO)”) y el óxido de zinc obtenido por valorización material de los residuos de escorias de fundición en la planta piloto de sublimación por arco voltaico (ZnO MUESTRA). El resto de materias primas necesarias para la elaboración de un colorante son de la calidad empleada en el sector cerámico.

En primer lugar, se establecieron una serie de condiciones de operación, adecuadas para la síntesis de cada uno de los colorantes. Ya que la síntesis de colorantes requiere ajustar el proceso en función de las materias primas utilizadas en cada caso.

Los pigmentos seleccionados (Figura 80) para realizar las comparaciones fueron:

- Willemita dopada con cobalto - Pigmento azul.
- Espinela de Zn, Al y Cr - Pigmento rosado.

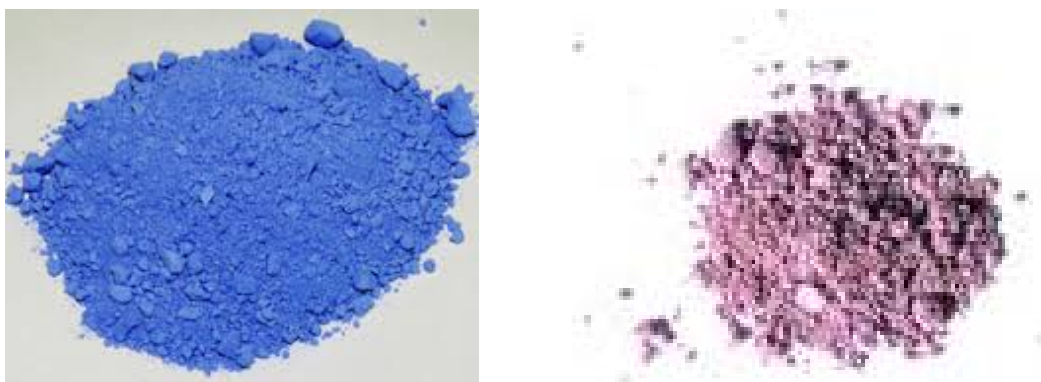


Figura 80. Pigmentos cerámicos.

Las restantes materias primas que se requirieron para la síntesis de colorantes, se escogieron con calidad de reactivo, además son habitualmente utilizadas en la industria de colorantes cerámicos. Concretamente los materiales escogidos fueron:

- Industrial: Co_3O_4 .
- Panreac: NaF , H_3BO_3 , Fe_2O_3 .
- Molcasa: SiO_2 .
- Riedel-de-Haen: Cr_2O_3 .
- Fluka: Al_2O_3 .

Finalmente para evaluar el poder colorante de las mezclas, se utiliza una composición atomizada de gres porcelánico, procedente de una empresa del sector cerámico

castellonense, cuya temperatura óptima de cocción es 1210 °C utilizando un tratamiento térmico estándar para este tipo de productos.

En la síntesis de colorantes, las materias primas se dosificaron por pesada y se homogeneizaron en un molino planetario (Figura 81) vía húmeda con acetona durante 15 minutos.



Figura 81. Homogeneización en molino planetario.

La suspensión obtenida se secó bajo lámparas de infrarrojos y el polvo se tamizó en una malla de 600 μm para evitar la presencia de aglomerados de gran tamaño.

Los pigmentos se sintetizaron en un horno eléctrico de laboratorio (Figura 82). El tratamiento térmico fue similar en todos los casos, empezando por un calentamiento a 25 °C/min hasta la temperatura máxima escogida en cada caso, seguido de un tiempo de permanencia a dicha temperatura y finalizando en un enfriamiento natural.



Figura 82. Detalle horno eléctrico.

Como recipientes se utilizaron crisoles de mullita (Figura 83), que se cubrieron con una pieza de refractario aluminoso durante el tratamiento térmico.



Figura 83. Detalle crisoles de mullita.

Tras la síntesis, el colorante se disgregó en mortero hasta atravesar una malla de 600 μm y el cernido se molturó, durante 1 hora en un molino planetario, vía húmeda con acetona. La suspensión se secó bajo lámparas de infrarrojos y el polvo resultante se tamizó en una malla de 200 μm , guardándose el cernido en recipientes cerrados.

Los colorantes sintetizados se incorporaron a la composición de gres porcelánico en una proporción del 2% en peso (98 g de polvo atomizado + 2 g de colorante). La mezcla se realizó en un molino planetario vía húmeda con acetona, utilizando un tiempo de homogeneización de 15 minutos. La suspensión obtenida se secó bajo lámparas de infrarrojos y el material seco se tamizó en una malla de 600 micras para evitar la presencia de aglomerados de gran tamaño.

El polvo seco se humectó al 5'5% de humedad (base seca), y se prensaron probetas cilíndricas (Figura 84). Las probetas prensadas se secaron un mínimo de dos horas en una estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$ y a continuación se cocieron con un ciclo estándar para gres porcelánico, fijando la temperatura máxima en 1210 $^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de permanencia a la misma en seis minutos.

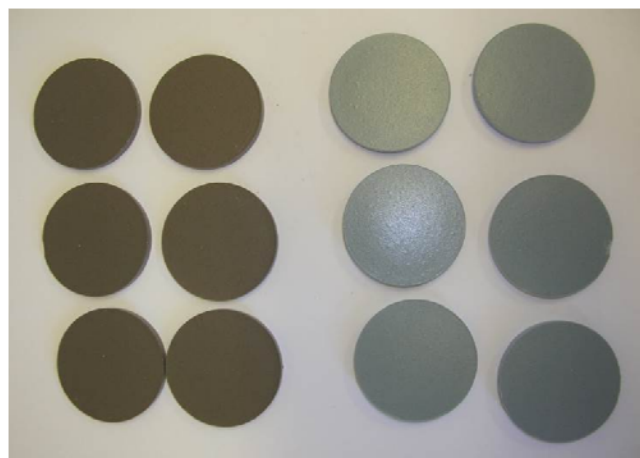


Figura 84. Probetas prensadas.

Los datos colorimétricos se obtuvieron en forma de coordenadas cromáticas CIELab, cuyo significado es:

- L^* es el eje negro-blanco ($L^* = 0$ negro, $L^* = 100$ blanco).
- a^* es el eje rojo-verde ($a^* < 0$ verde, $a^* > 0$ rojo).
- b^* es el eje amarillo-azul ($b^* < 0$ azul, $b^* > 0$ amarillo).

A partir de las medidas realizadas sobre cada grupo de probetas, se determinó el valor medio de cada coordenada cromática (representado por X). Previamente se calculó la estimación de la incertidumbre ε .

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Diagnóstico ambiental del sector

Tal y como se ha ido comentando a lo largo de este documento, como punto de partida de la investigación se llevó a cabo un diagnóstico ambiental (apartado “*III.3.1 Estudio diagnóstico ambiental del sector y análisis DAFO-CAME de resultados*”) del tejido industrial de la Foia de Castalla como representativo del sector juguete, producto infantil y ocio. Este diagnóstico sectorial nos permitió obtener una imagen de la realidad ambiental del mismo (apartado “*I.3 Problemática ambiental*”).

Para valorar y discutir los resultados de este apartado, se ha utilizado la herramienta MATRIZ DAFO-CAME, descrita en el apartado “*III.3.1 Estudio diagnóstico ambiental del sector y análisis DAFO-CAME de resultados*”, y que permite realizar el análisis de los datos obtenidos con dicho diagnóstico.

Los resultados de dicho análisis DAFO-CAME se detalla a continuación en la Tabla IV.1, en donde se desglosan las DEBILIDADES, AMENAZAS, FORTALEZAS Y OPORTUNIDADES que presenta el sector.

Tabla IV.1. Matriz DAFO.

| DEBILIDADES | AMENAZAS |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> a) Gran afección del contexto de crisis económica-industrial al tejido industrial por el reducido tamaño de las empresas (PYME's o microempresas). b) Poca cooperación entre empresas y escasa implantación de sistemas de gestión ambiental. c) Escaso espacio disponible para el almacenamiento de residuos, tanto peligrosos como no peligrosos. Así como deficientes instalaciones habilitadas para el almacenamiento de residuos. d) Elevada dispersión de los centros productores de residuos. e) Desconocimiento de las últimas tecnologías de tratamientos de aguas residuales. Ya que muchas de las empleadas actualmente no permiten alcanzar los parámetros de vertido requeridos. f) Escasa aplicación del reciclaje/recuperación de las aguas de proceso. g) Elevada variabilidad en cuanto a las referencias de envases/embalajes utilizadas. h) Elevados costes asociados a las mediciones periódicas a realizar de los focos atmosféricos y de adecuación de los mismos. i) Grado medio de conocimiento sobre necesidad | <ul style="list-style-type: none"> a) Falta de liquidez para acometer mejoras ambientales y para la propia subsistencia. b) Desconocimiento de tecnologías y procedimientos ambientales eficientes/eficaces ya testados en otras empresas con la misma problemática ambiental. c) Incremento de los costes asociados a la gestión de los residuos (peligrosos y no peligrosos). d) Aumento en las exigencias derivadas de la legislación ambiental de vertidos. e) Incremento de nuevas exigencias por parte de clientes y legislación/reglamentación más restrictiva con respecto al uso de envases/embalajes. f) Incremento en las exigencias legales asociadas a los focos atmosféricos. g) Incremento en las exigencias legales asociadas a los focos de ruido. h) Posibles brotes de legionella con afección a la salud humana. i) Posibilidad de catalogarse un suelo ocupado por una empresa como contaminado y de tener que costear los gastos asociados a su descontaminación. |

| <p>de realizar las mediciones acústicas.</p> <p>j) Gran tipología de empresas dentro del grupo de riesgo de ubicarse en suelo catalogado como contaminado.</p> <p>k) Baja concienciación para llevar a cabo medidas de ahorro energético y de agua.</p> | <p>j) Aumento en los costes por penalización en el exceso de consumos de electricidad y de agua.</p> <p>k) Disminución considerable de las líneas de financiación para llevar a cabo instalaciones de energías renovables.</p> |
|---|--|
| FORTALEZAS | OPORTUNIDADES |
| <p>a) Gran flexibilidad organizativa y posibilidad de apoyo logístico exterior (centros tecnológicos) para optimizar la propia gestión ambiental.</p> <p>b) Elevado conocimiento de los requisitos legales ambientales que les son de aplicación.</p> <p>c) Cercanía geográfica de los centros productores de residuos peligrosos y no peligrosos.</p> <p>d) Inventario de residuos definido (más significativos: papel y cartón, plástico, aceite usado, lodos físico-químicos y vibrado, envases vacíos contaminados, taladrina) y con amplia percepción de las empresas de sus oportunidades de reciclabilidad y/o tratamiento.</p> <p>e) Prácticamente la totalidad de los vertidos están centralizados y van a parar a las redes de alcantarillado municipal.</p> <p>f) Multitud de medidas implantadas, destinadas a la disminución de la cantidad y toxicidad de los envases/embalajes utilizados.</p> <p>g) Empresas proveedoras de envases/embalajes geográficamente muy cercanas.</p> <p>h) Inventario de focos atmosféricos definido (más significativos: calderas de combustión, cabinas de pintura) y con elevada experiencia en su control.</p> <p>i) Inventario de focos acústicos definido (más significativos: molinos trituración, compresores, bombos de pulir) y con elevada experiencia en su control.</p> <p>j) Escasa existencia de equipos con consideración de "posible foco emisor de legionella" según la legislación aplicable.</p> <p>k) Elevadas medidas preventivas implementadas para evitar la generación de fugas/derrames que puedan llegar al suelo.</p> <p>l) Concienciación favorable y disponibilidad de tejado libre para realizar instalaciones fotovoltaicas.</p> <p>m) Elevada concienciación ambiental en términos generales por parte de las empresas del tejido industrial.</p> | <p>a) Realización de iniciativas conjuntas de mejora de la gestión ambiental del tejido industrial de la Foia.</p> <p>b) Posibilidad de ser pioneros en iniciativas ambientales debido a los conocimientos y experiencia adquiridos.</p> <p>c) Disminuir costes asociados a la gestión de residuos peligrosos y no peligrosos.</p> <p>d) Integrar el control de los parámetros de vertidos utilizando las TIC.</p> <p>e) Extender a la totalidad de empresas las medidas de minimización en el consumo de envases/embalajes, ya implantadas y eficaces.</p> <p>f) Incluir a los proveedores de envases/embalajes en iniciativas de mejora ambiental.</p> <p>g) Realizar estudios para la unificación de focos de la misma naturaleza y de sistemas de tratamiento más eficientes, así como implementar uso de las TIC.</p> <p>h) Desarrollar mapas de ruido zonales para implementar medidas de mejora.</p> <p>i) Optimizar los recursos utilizados para la recogida de las posibles fugas/derrames.</p> <p>j) Desarrollar procesos más eficientes desde el punto de vista de consumos de electricidad/agua.</p> <p>k) Facilitar el uso de combustibles más eficientes y que generen menor impacto ambiental.</p> <p>l) Buscar herramientas para utilizar la gestión ambiental como elemento diferenciador ante la competencia, así como de apertura de nuevos mercados.</p> |

Como continuación del análisis DAFO realizado, las medidas a adoptar se recogen en la siguiente matriz DAFO/CAME, tal y como se detalla a continuación (Tabla IV.2, Tabla IV.3, Tabla IV.4, Tabla IV.5):

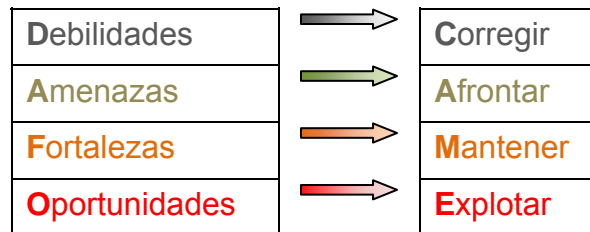


Tabla IV.2. Matriz DAFO/CAME (DEBILIDADES-CORREGIR).

| DEBILIDADES | → | CORREGIR |
|---|---|---|
| <p>a) Gran afección del contexto de crisis económica-industrial al tejido industrial por el reducido tamaño de las empresas (PYME's o microempresas).</p> <p>b) Poca cooperación entre empresas y escasa implantación de sistemas de gestión ambiental.</p> <p>c) Escaso espacio disponible para el almacenamiento de residuos, tanto peligrosos como no peligrosos. Así como deficientes instalaciones habilitadas para el almacenamiento de residuos.</p> <p>d) Elevada dispersión de los centros productores de residuos.</p> <p>e) Desconocimiento de las últimas tecnologías de tratamientos de aguas residuales. Ya que muchas de las empleadas actualmente no permiten alcanzar los parámetros de vertido requeridos.</p> <p>f) Escasa aplicación del reciclaje/recuperación de las aguas de proceso.</p> <p>g) Elevada dispersión en cuanto a las referencias de envases/embalajes utilizadas.</p> <p>h) Elevados costes asociados a las mediciones periódicas a realizar de los focos atmosféricos y de adecuación de los mismos.</p> <p>i) Grado medio de conocimiento sobre necesidad de realizar las mediciones acústicas.</p> <p>j) Gran tipología de empresas dentro del grupo de riesgo de ubicarse en suelo catalogado como contaminado.</p> <p>k) Baja concienciación para llevar a cabo medidas de ahorro energético y de agua.</p> | | <p>a) y b) Potenciar el asociacionismo, búsqueda de fórmulas para la colaboración entre empresas.</p> <p>c) Aprovechar el espacio disponible y realizar formación con los requisitos para el almacenamiento de residuos.</p> <p>d) Centralizar los puntos de recogida y optimizar las rutas seguidas.</p> <p>e) y f) Incrementar el uso de herramientas comunicativas en temas ambientales y de pruebas demostrativas de la viabilidad técnica de las nuevas tecnologías y su aplicación al reciclaje/reutilización de las aguas.</p> <p>g) Unificar y estandarizar las referencias utilizadas de envases/embalajes.</p> <p>h) Centralizar las mediciones a realizar mediante una única ECMCA (Entidad Colaboradora en Materia de Calidad Ambiental) cercana geográficamente y establecer convenios de colaboración.</p> <p>i) , j) y k) Incrementar campañas de concienciación sobre temas de acústica, contaminación de suelos y de ahorro en consumos de energía/agua.</p> |

Tabla IV.3. Matriz DAFO/CAME (AMENAZAS-AFRONTAR).


| AMENAZAS |  | AFRONTAR |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> a) Falta de liquidez para acometer mejoras ambientales y para la propia subsistencia. b) Desconocimiento de tecnologías y procedimientos ambientales eficientes/eficaces ya testados en otras empresas con la misma problemática ambiental. c) Incremento de los costes asociados a la gestión de los residuos (peligrosos y no peligrosos). d) Aumento en las exigencias derivadas de la legislación ambiental de vertidos. e) Incremento de nuevas exigencias por parte de clientes y legislación/reglamentación más restrictiva con respecto al uso de envases/embalajes. f) Incremento en las exigencias legales asociadas a los focos atmosféricos. g) Incremento en las exigencias legales asociadas a los focos de ruido. h) Posibles brotes de legionella con afección a la salud humana. i) Posibilidad de catalogarse un suelo ocupado por una empresa como contaminado y de tener que costear los gastos asociados a su descontaminación. j) Aumento en los costes por penalización en el exceso de consumos de electricidad y de agua. k) Disminución considerable de las líneas de financiación para llevar a cabo instalaciones de energías renovables. | | <ul style="list-style-type: none"> a) Nutrirse de las diversas fuentes de financiación tanto nacionales como autonómicas (subvenciones, deducciones de impuesto de sociedades por convalidaciones ambientales,...). b) Puesta en común de procedimientos de trabajo y tecnología. c) Creación/potenciación de uso de empresas gestoras locales. d) Implementar nuevas tecnologías. e) , f) y g) Conocer todos los cambios que vayan sucediendo e implementar las medidas necesarias para su cumplimiento. h) Campañas de mantenimiento preventivo y fomentar eliminación equipos de riesgo. i) Potenciar el mantenimiento preventivo. j) Definir metodologías de control de los consumos. k) Buscar nuevas líneas de financiación y/o beneficios ambientales (etiquetado ecológico). |

Tabla IV.4. Matriz DAFO/CAME (FORTALEZAS-MANTENER).

| FORTALEZAS | → | MANTENER |
|---|---|---|
| <p>a) Gran flexibilidad organizativa y posibilidad de apoyo logístico exterior (centros tecnológicos) para optimizar la propia gestión ambiental.</p> <p>b) Elevado conocimiento de los requisitos legales ambientales que les son de aplicación.</p> <p>c) Cercanía geográfica de los centros productores de residuos peligrosos y no peligrosos.</p> <p>d) Inventario de residuos definido (más significativos: papel y cartón, plástico, aceite usado, lodos físico-químicos y vibrado, envases vacíos contaminados, taladrina) y con amplia percepción de las empresas de sus oportunidades de reciclabilidad y/o tratamiento.</p> <p>e) Prácticamente la totalidad de los vertidos van a parar a las redes de alcantarillado municipal.</p> <p>f) Multitud de medidas implantadas, destinadas a la disminución de la cantidad y toxicidad de los envases/embalajes utilizados.</p> <p>g) Empresas proveedoras de envases/embalajes geográficamente muy cercanas.</p> <p>h) Inventario de focos atmosféricos definido (más significativos: calderas de combustión, cabinas de pintura) y con elevada experiencia en su control.</p> <p>i) Inventario de focos acústicos definido (más significativos: molinos trituración, compresores, bombos de pulir) y con elevada experiencia en su control.</p> <p>j) Escasa existencia de equipos con consideración de “posible foco emisor de legionella” según la legislación aplicable.</p> <p>k) Elevadas medidas preventivas implementadas para evitar la generación de fugas/derrames que puedan llegar al suelo.</p> <p>l) Concienciación favorable y disponibilidad de tejado libre para realizar instalaciones fotovoltaicas.</p> <p>m) Elevada concienciación ambiental en términos generales por parte de las empresas del tejido industrial.</p> | | <p>a) Infraestructura y apoyo/soporte de institutos tecnológicos como AIJU.</p> <p>b) Vías de información/comunicación sobre nueva legislación ambiental como AIJU.</p> <p>c) y d) La escasa variabilidad en la tipología de residuos generados y elevada concienciación ambiental del tejido industrial.</p> <p>e) Las redes de alcantarillado municipal como principal punto de vertido.</p> <p>f) Nivel de innovación en cuanto a las medidas de disminución en los consumos y toxicidades de los envases/embalajes utilizados.</p> <p>g) La colaboración con estas empresas proveedoras.</p> <p>h) La escasa variabilidad en la tipología de focos atmosféricos y elevada concienciación ambiental asociada.</p> <p>i) La escasa variabilidad en la tipología de focos acústicos.</p> <p>j) Cantidad de equipos de riesgo.</p> <p>k) Concienciación en el control preventivo.</p> <p>l) Concienciación y ventajas asociadas a su instalación.</p> <p>m) Concienciación ambiental sectorial.</p> |

Tabla IV.5. Matriz DAFO/CAME (OPORTUNIDADES-EXPLOTAR).

| OPORTUNIDADES | → | EXPLOTAR |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> a) Realización de iniciativas conjuntas de mejora de la gestión ambiental del tejido industrial de la Foia. b) Posibilidad de ser pioneros en iniciativas ambientales debido a los conocimientos y experiencia adquiridos. c) Disminuir costes asociados a la gestión de residuos peligrosos y no peligrosos. d) Integrar el control de los parámetros de vertidos utilizando las TIC. e) Extender a la totalidad de empresas las medidas de minimización en el consumo de envases/embalajes, ya implantadas y eficaces. f) Incluir a los proveedores de envases/embalajes en iniciativas de mejora ambiental. g) Realizar estudios para la unificación de focos de la misma naturaleza y de sistemas de tratamiento más eficientes, así como implementar uso de las TIC. h) Desarrollar mapas de ruido zonales para implementar medidas de mejora. i) Optimizar los recursos utilizados para la recogida de las posibles fugas/derrames. j) Desarrollar procesos más eficientes desde el punto de vista de consumos de electricidad/agua. k) Facilitar el uso de combustibles más eficientes y que generen menor impacto ambiental. | | <ul style="list-style-type: none"> a) y b) Iniciativas sectoriales conjuntas dirigidas por entidades con experiencia como AIJU. c) Disminuir en lo posible las cantidades de residuos generadas y centralizar las operaciones de gestión para abaratar los costes. d) Uso de las TIC para el control de los vertidos. e) y f) Campañas divulgativas y actuaciones conjuntas con los proveedores. g) Fomentar colaboraciones y actividades de difusión encaminadas a dar a conocer esta posibilidad. h) Acordar con ECMCA la realización de este mapa acústico y sondear con ayuntamiento su interés en la realización y financiación. Uso de las TIC. i) Fomentar colaboraciones y actividades de difusión encaminadas a dar a conocer esta posibilidad. j) Priorizar los consumos elevados e implementar medidas para reducirlos. k) Divulgar los beneficios de los combustibles más eficientes y las líneas de financiación disponibles. |

Según el estudio diagnóstico realizado, el Tejido Industrial de la Foia de Castalla, como representativo del sector juguete, producto infantil y ocio, dispone de una elevada concienciación en temas ambientales, así como demuestra ser conocedor de todos los requisitos legales ambientales que les son de aplicación.

De todos modos, se detectan algunos aspectos que pueden mejorarse considerablemente y para ello que se definen una serie de estrategias de futuro, que permitan decir que el Tejido Industrial de la Foia de Castalla es acorde a los principios de Investigación, el Desarrollo, la innovación y por supuesto, con la Sostenibilidad ambiental (**I+D+i+S**).

Las estrategias de futuro deben ir ligadas a los siguientes principios:

- Incremento de la labor de los motores tecnológicos y asesores ambientales (Tabla IV.6).
- Mayor implicación de las empresas en actividades de I+D+i+S (Tabla IV.7).
- Cooperación como base de la cultura empresarial (Tabla IV.8).

A continuación se desarrollan las posibles actuaciones a realizar:

Tabla IV.6. Estrategia de futuro: incremento de la labor de los motores tecnológicos y asesores ambientales.

| ESTRATEGIA DE FUTURO: Incremento de la labor de los motores tecnológicos y asesores ambientales. | |
|---|---|
| Definición de acciones | |
| ✓ | Colaborar más activamente los centros tecnológicos con las universidades y apoyarse con acciones ligadas a la I+D. |
| ✓ | Mejorar los medios de comunicación/difusión (optimizar web y asesor ambiental on-line). |
| ✓ | Preparar material docente para realizar actividades formativas (cursos presenciales, material on-line). |
| ✓ | Herramientas de mejora de la comunicación ambiental entre empresas-motores tecnológicos (ecobuzón de sugerencias, ecoforo,...). |
| ✓ | Adquisición de nuevas tecnologías para llevar a cabo pilotajes industriales demostrativos. |
| ✓ | Mejorar la negociación de servicios de asesoramiento ambiental con entidades externas (ECMCA vertidos, emisiones atmosféricas,...) y de consumos de recursos (energía, agua, combustibles) mediante "Centrales de Compras". |
| ✓ | Incrementar servicios enfocados a la reducción en los consumos de recursos, tanto energéticos como de agua. |
| ✓ | Incrementar vigilancia tecnológica asociada a la gestión ambiental. |
| ✓ | Incrementar la presencia en ferias de ámbito tecnológico ambiental para su posterior difusión. |
| ✓ | Implementar un sistema de recogida de información sobre la evolución ambiental del tejido industrial mediante las TIC (Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones), centralizado en el motor tecnológico. |
| ✓ | Difundir herramientas de gestión. |

Tabla IV.7. Estrategia de futuro: mayor implicación de las empresas en actividades de I+D+i+S.**ESTRATEGIA DE FUTURO: Mayor implicación de las empresas en actividades de I+D+i+S.**

| Definición de acciones |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ Dar a conocer problemáticas ambientales puntuales para poder solventarlas desde una perspectiva global. ✓ Utilizar la gestión ambiental como herramienta de marketing (ecoetiquetado). ✓ Facilitar información relevante a mejoras ambientales de procesos o de instalaciones adquirida en ferias, congresos... ✓ Implementación de las TIC (Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones) en el control de los aspectos ambientales (vertidos, emisiones atmosféricas, ruido,...). ✓ Incrementar la solicitud de estudios de vigilancia tecnológica asociada a la gestión ambiental. ✓ Aprovechar las herramientas económicas disponibles para la realización de inversiones de mejora ambiental, como las deducciones en el impuesto de sociedades (convalidación ambiental). |

Tabla IV.8. Estrategia de futuro: cooperación como base de la cultura empresarial.**ESTRATEGIA DE FUTURO: Cooperación como base de la cultura empresarial.**

| Definición de acciones |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ Implantación zonal de Sistemas de Gestión según UNE-EN ISO 14.001:2.004 en polígonos industriales. ✓ Creación de una eco-bolsa de subproductos del tejido industrial. Así como de un centro de transferencia para la gestión de residuos peligrosos. ✓ Creación de grupos de trabajo por problemática o por proceso productivo. |

Con lo que las conclusiones obtenidas de ésta discusión de resultados, se detallan en el apartado “V CONCLUSIONES” de este documento, en donde se indican lo potencialidad en la mejora de la eficiencia ambiental del tejido industrial de la zona y por tanto del sector juguete, producto infantil y de ocio.

2. Recogida de muestras y caracterización

Una vez realizado el diagnóstico ambiental y analizado los resultados, se selecciono la transformación de aleaciones metálicas no férreas (inyección de piezas de zámak), como un proceso industrial característico del sector y con elevado potencial de valorización de sus residuos. Para ello se seleccionaron los residuos que genera este proceso productivo. Las muestras de los residuos recogidos corresponden a los descritos en la Tabla I.1 y son: lodos de vibrado, escorias de fundición, virutas y piezas de zámak defectuosas (Figura 85).

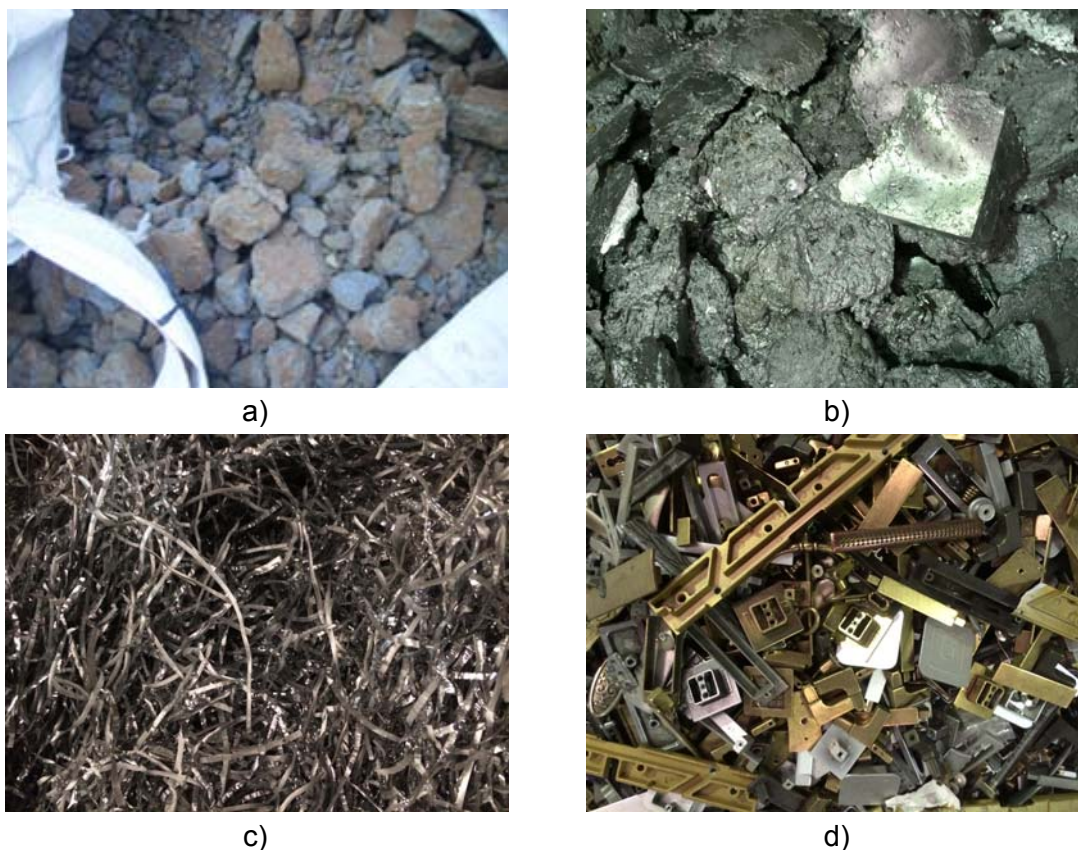


Figura 85. Detalle muestras residuos: a) lodos de vibrado, b) escorias de fundición, c) virutas y d) piezas defectuosas con y sin recubrimiento.

Es por ello que se puede determinar que se generan dos tipologías de familias de residuos: residuos compuestos por fracción metálica (escorias de fundición, virutas y piezas defectuosas) y los residuos compuestos por mezcla de fracción metálica y fracción polimérica (lodos de vibrado).

La primera familia (sólo fracción metálica), no se caracterizo, al estar constituida en composición por los mismos elementos que la materia prima base (zámak), ya que no

sufre ninguna modificación química durante el proceso, ni se le añade ningún componente químico adicional, que resulte de interés.

De la segunda familia (mezcla de fracción metálica y fracción polimérica), debido a la complejidad de las mezclas, se realizó una caracterización del residuo que la representa (lodos de vibrado).

Para caracterizar los lodos de vibrado, se recogieron 10 muestras de lodos (Figura 86), correspondientes a distintas empresas, ubicadas en la Provincia de Alicante. Los resultados de dicha caracterización se describen en los apartados siguientes. Por otra parte las conclusiones de esta caracterización se detallan en el apartado “*V CONCLUSIONES*”. Dicha caracterización resulta fundamental para entender las posibilidades de valorización de estos residuos.



a)



b)



c)



d)



e)



f)



g)



h)



i)



j)

Figura 86. Detalle de las 10 muestras de lodos de vibrado recogidas: a) muestra 1, b) muestra 2, c) muestra 3, d) muestra 4, e) muestra 5, f) muestra 6, g) muestra 7, h) muestra 8, i) muestra 9 y j) muestra 10.

Los resultados de la caracterización se detallan a continuación:

2.1. Espectroscopía Infrarroja

Se caracterizaron los materiales poliméricos presentes de cada una de las 10 muestras de lodos de vibrado mediante espectroscopía IR-ATR para determinar su estructura química.

En los espectros IR-ATR de las muestras analizadas, se detectó que 2 de las muestras contenían compuestos poliméricos de urea-formaldehído (Figura 93, Figura 94) ya que presentaban picos de absorción característicos para este compuesto (3381 cm^{-1} de NH_2 urea monosustituida, $1690\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ de $\text{C}=\text{O}$ Amida, 1460 cm^{-1} de CH_2 urea y $1250\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ de C-N Amina). Y que el resto de muestras, 8 en total, contenían compuestos poliméricos estirénicos (Figura 87, Figura 88, Figura 89, Figura 90, Figura 91, Figura 92, Figura 95 y Figura 96), ya que presentaban picos de absorción característicos para los compuestos tipo éster ($1730\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$ de $\text{C}=\text{O}$ Ester insaturado y $1210\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$ de C-O Ester).

Estos resultados nos confirmaban el tipo de moletas de vibrado utilizadas en cada una de las empresas de las que se había recogido las muestras.

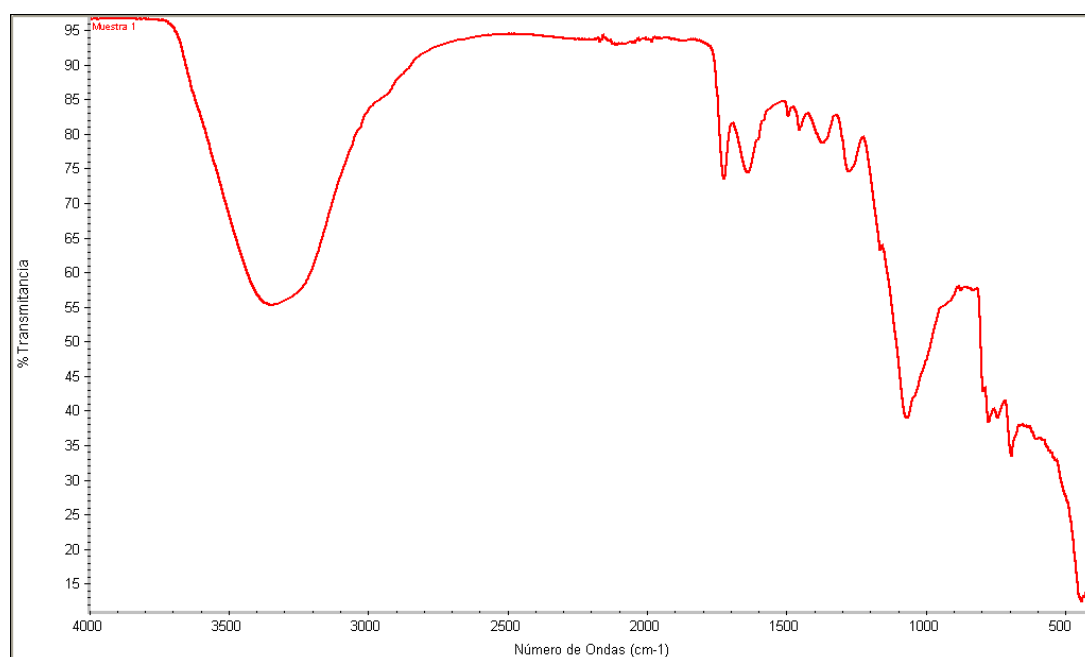


Figura 87. Espectro FTIR (muestra 1).

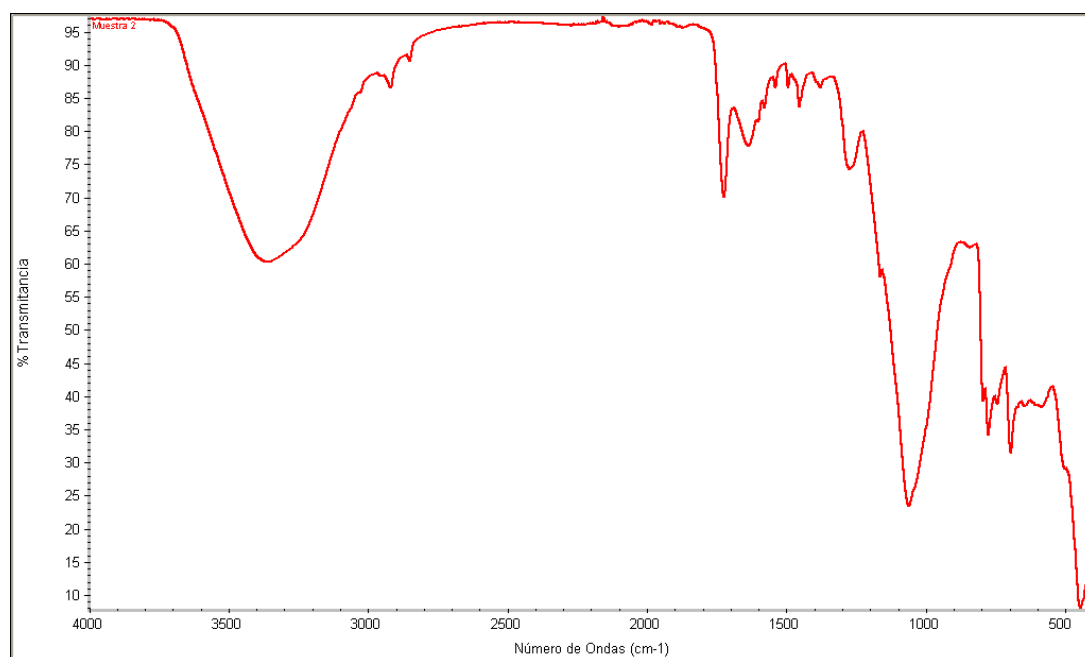


Figura 88. Espectro FTIR (muestra 2).

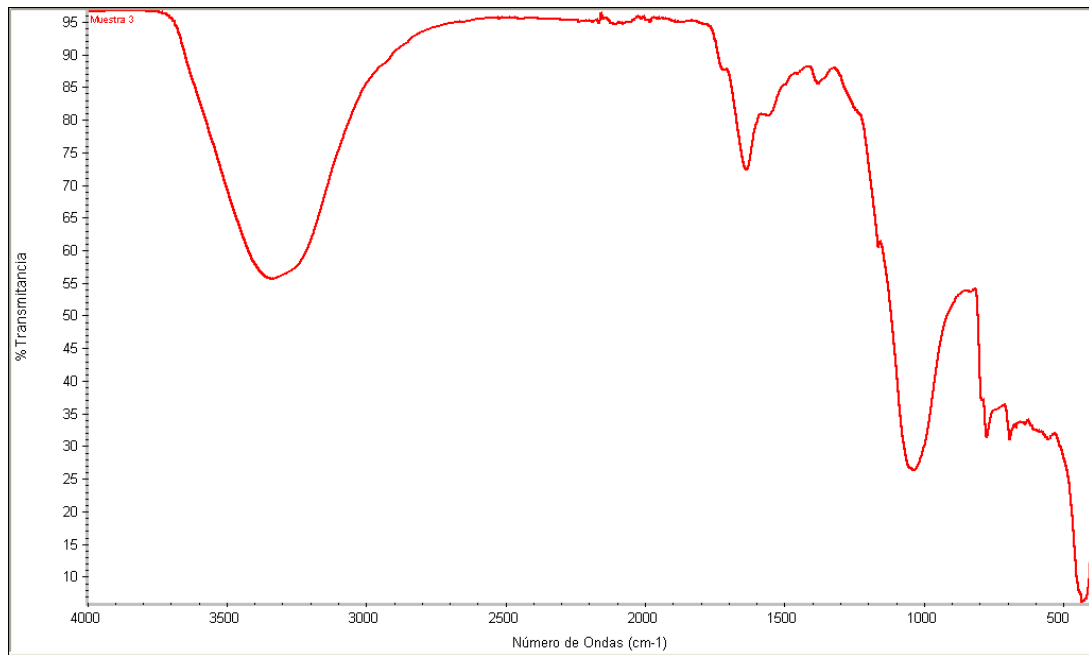


Figura 89. Espectro FTIR (muestra 3).

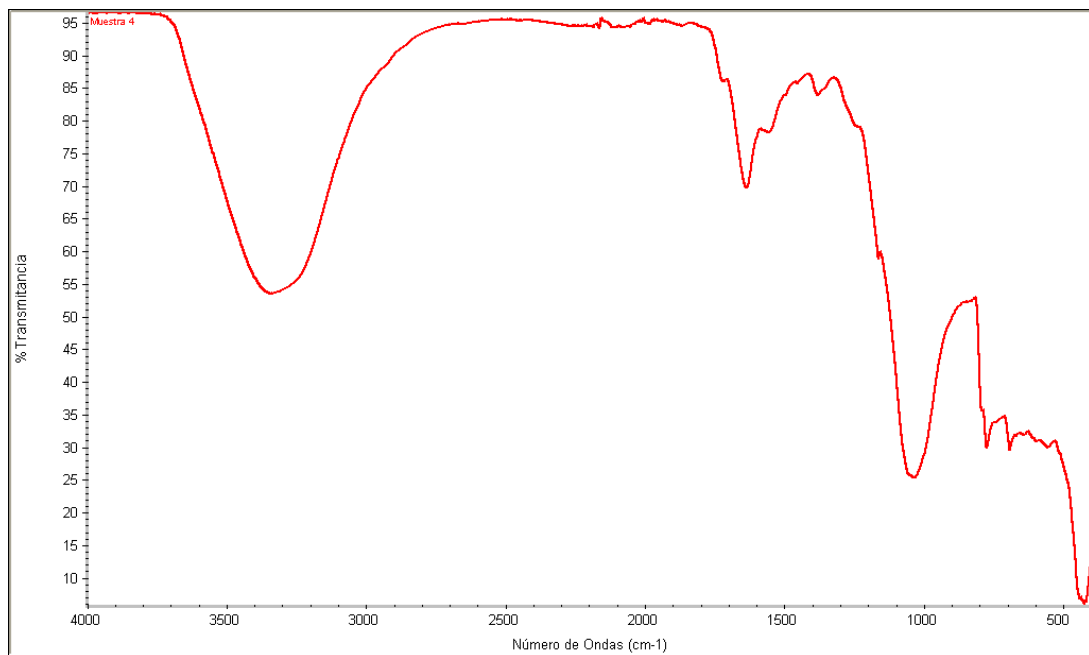


Figura 90. Espectro FTIR (muestra 4).

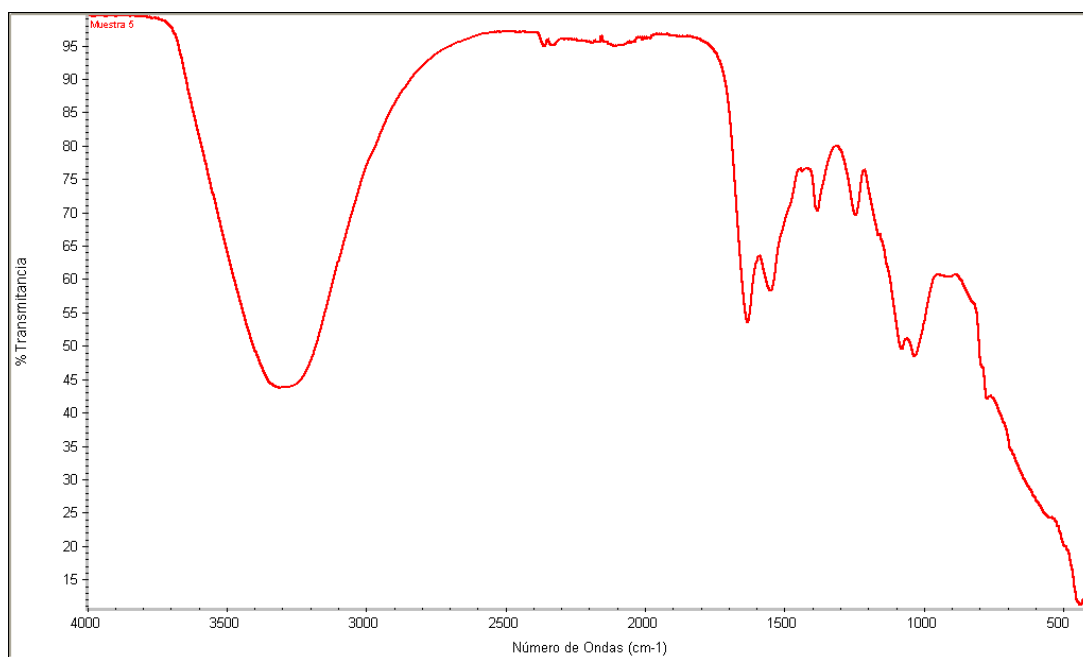


Figura 91. Espectro FTIR (muestra 5).

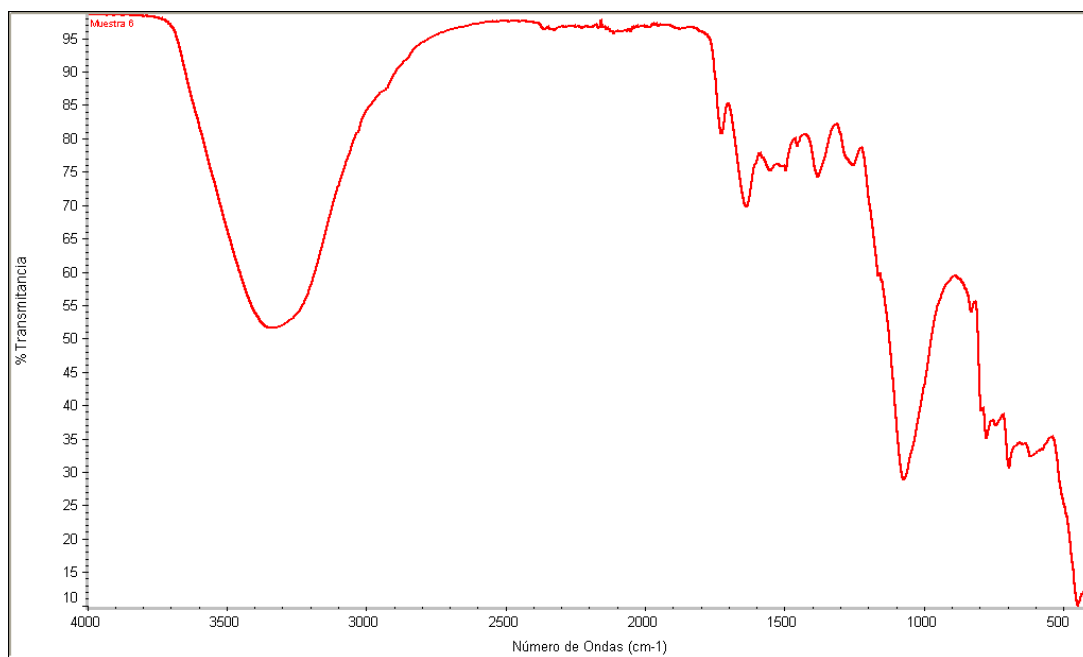


Figura 92. Espectro FTIR (muestra 6).

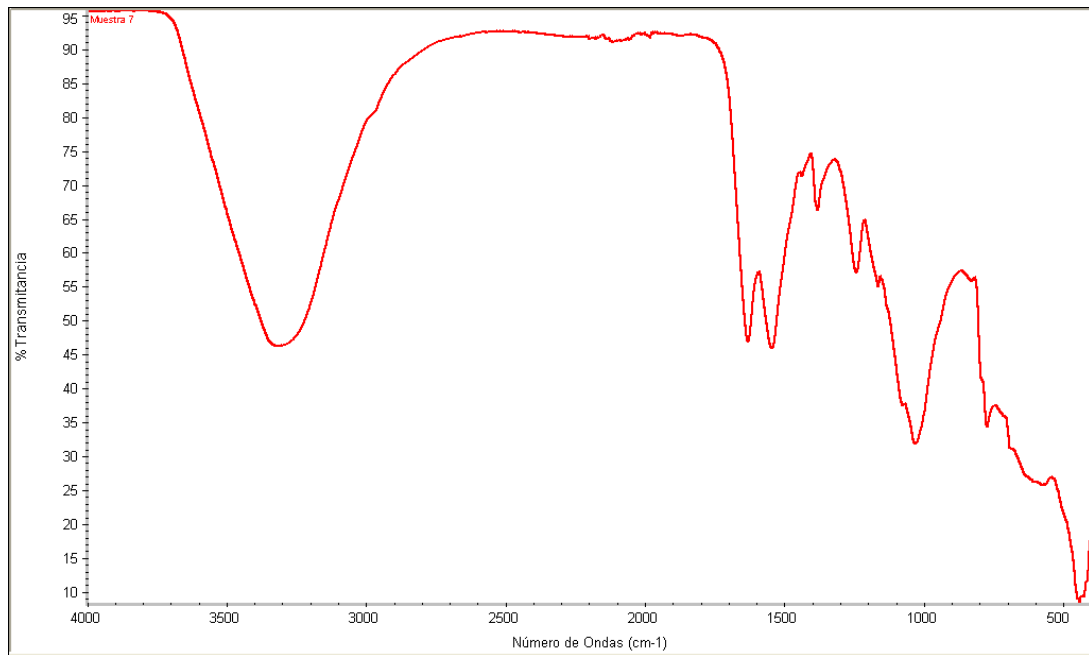


Figura 93. Espectro FTIR (muestra 7).

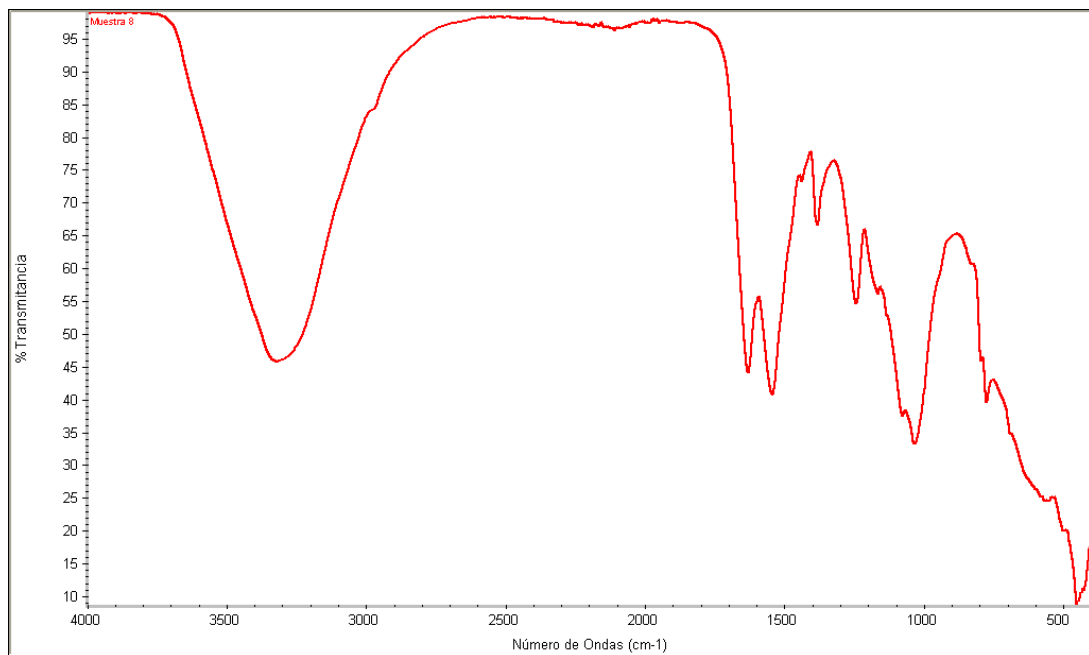


Figura 94. Espectro FTIR (muestra 8).

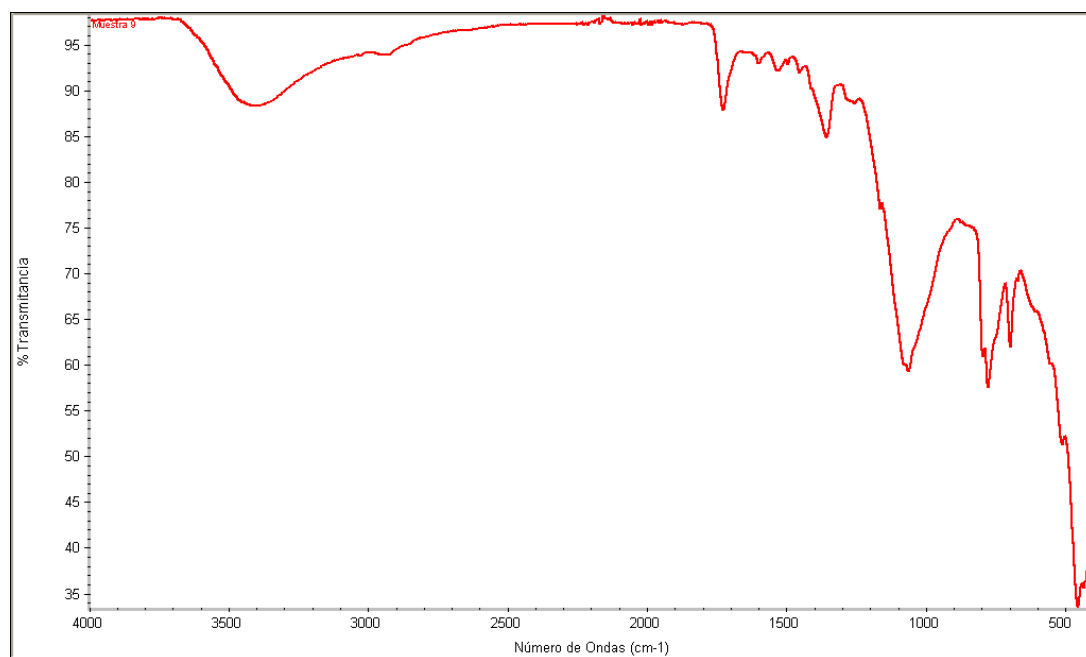


Figura 95. Espectro FTIR (muestra 9).

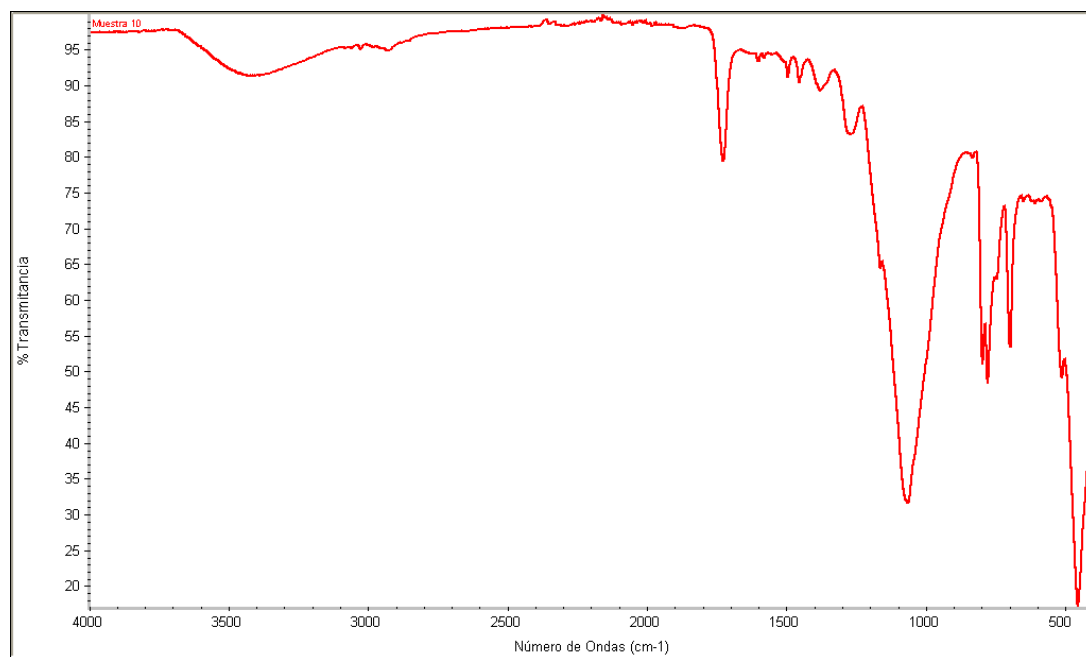


Figura 96. Espectro FTIR (muestra 10).

2.2. Análisis de humedad

Con las 10 muestras de lodos de vibrado, se realizó un análisis de humedad.

En la Tabla IV.9, se indican los valores de humedad así como el tiempo de duración del ensayo hasta alcanzar el equilibrio. En donde se observa que los valores de humedad son muy variables y que se encuentran en el intervalo de 3'2% hasta el 60'3%, esta variabilidad es debido a las diferentes condiciones de almacenamiento en las que tiene cada empresa estos residuos, previo a su recogida por parte de empresa externa autorizada para la gestión de estos residuos. El valor medio de humedad es de 27'26%.

El valor de humedad de un residuo es un parámetro muy importante, sobretodo de cara a la gestión del propio residuo, ya que encarece considerablemente dicha gestión, puesto que el coste es directamente proporcional a las toneladas de residuos retirados, independientemente que éste tenga un elevado % de contenido en agua en forma de humedad.

Tabla IV.9. Resultados de humedad.

| REFERENCIA | % HUMEDAD | TIEMPO (MIN) |
|------------|-----------|--------------|
| Muestra 1 | 30'9 | 18 |
| Muestra 2 | 33'5 | 11 |
| Muestra 3 | 4'8 | 7 |
| Muestra 4 | 41'5 | 10 |
| Muestra 5 | 60'3 | 55 |
| Muestra 6 | 19'9 | 15 |
| Muestra 7 | 34'7 | 12 |
| Muestra 8 | 38'3 | 17 |
| Muestra 9 | 3'2 | 9 |
| Muestra 10 | 5'5 | 10 |

2.3. Termogravimetría (TG)

Por otra parte se realizó un estudio termogravimétrico de las 10 muestras de lodos de vibrado.

Las curvas termogravimétricas obtenidas, mostraron que la descomposición térmica de las muestras tiene lugar en varias etapas. En la primera etapa se asigna a la pérdida de la fracción polimérica y la segunda, en presencia de oxígeno, a partes que quedan por oxidarse, quedando en todas ellas, un residuo correspondiente a la fracción metálica y cerámica que pueda contener el material.

Se puede apreciar que:

- la muestra 1, tiene una pérdida de masa del 28% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 3% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 69% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 97.
- la muestra 2, tiene una pérdida de masa del 34% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 2% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 64% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 98.
- la muestra 3, tiene una pérdida de masa del 16% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550°C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 1% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 83% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 99.
- la muestra 4, tiene una pérdida de masa del 16% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-600 °C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 84% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 100.
- la muestra 5, tiene una pérdida de masa del 38% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 3% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 59% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 101.
- la muestra 6, tiene una pérdida de masa del 29% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda

- pérdida de masa de un 3% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 68% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 102.
- la muestra 7, tiene una pérdida de masa del 38% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 2% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 60% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 103.
 - la muestra 8, tiene una pérdida de masa del 62% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 5% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 33% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 104.
 - la muestra 9, tiene una pérdida de masa del 19% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 2% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 79% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 105.
 - la muestra 10, tiene una pérdida de masa del 31% correspondiente a la fracción polimérica en el intervalo de 30-550 °C, posteriormente tiene una segunda pérdida de masa de un 3% que corresponde a la oxidación de compuestos presentes en el intervalo de 550-600°C. Finalmente se obtiene un residuo, que corresponde a la fracción metálica de un 66% en masa con respecto a la inicial. Su curva termogravimétrica corresponde a la Figura 106.

Con estos datos se puede vislumbrar que la composición metálica de estos lodos varía de entre 33-84 %, estando la media en un 66'5 %. Y por tanto la composición polimérica varía de entre 16-67 %, estando la media en un 33'5 %.

En la Tabla IV.10 se incluyen los rangos de temperatura de descomposición, los porcentajes de pérdida de masa y el residuo que queda de cada una de las muestras.

Tabla IV.10. Resultados termogravimetría lodos de vibrado.

| REFERENCIA | 1º SALTO | 2º SALTO | RESIDUO |
|------------|-----------------|-----------------|---------|
| Muestra 1 | 30-550°C 28% | 550-600°C 3% | 69% |
| Muestra 2 | 30-550°C 34% | 550-600°C 2% | 64% |
| Muestra 3 | 30-550°C 16% | 550-600°C 1% | 83% |
| Muestra 4 | 30-600°C 16% | --- | 84% |
| Muestra 5 | 30-550°C 38% | 550-650°C 3% | 59% |
| Muestra 6 | 30-560°C 29% | 560-600°C 3% | 68% |
| Muestra 7 | 30-550°C 38% | 550-600°C 2 | 60% |
| Muestra 8 | 30-550°C 62% | 550-600°C 5% | 33% |
| Muestra 9 | 30-550°C 19% | 550-600°C 2% | 79% |
| Muestra 10 | 30-550°C 31% | 550-600°C 3% | 66% |

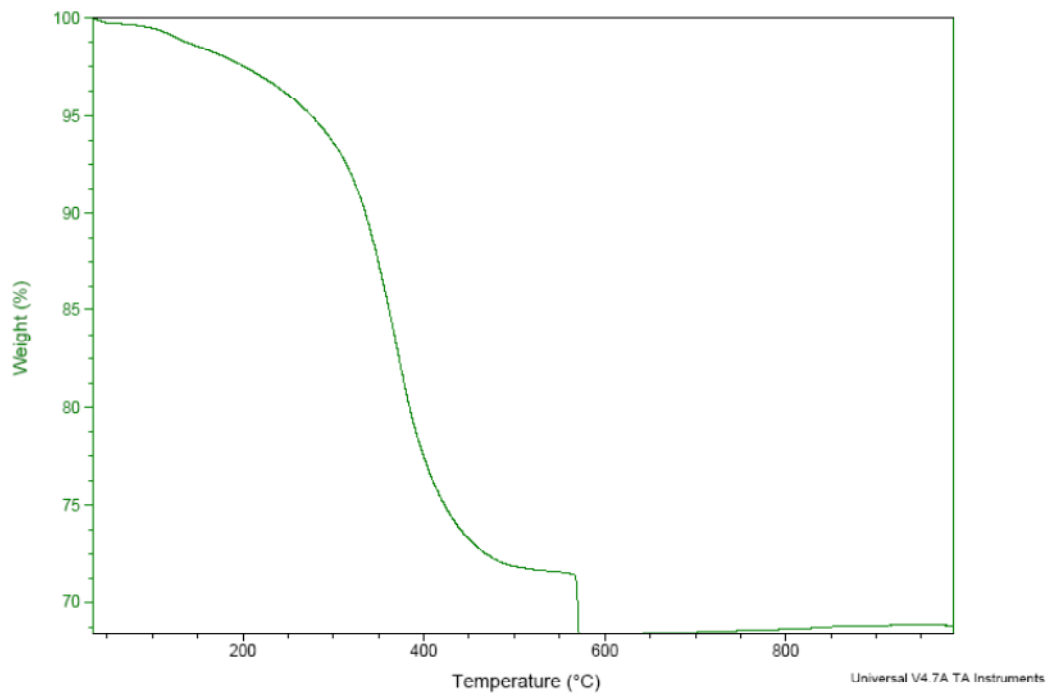


Figura 97. TG Muestra 1.

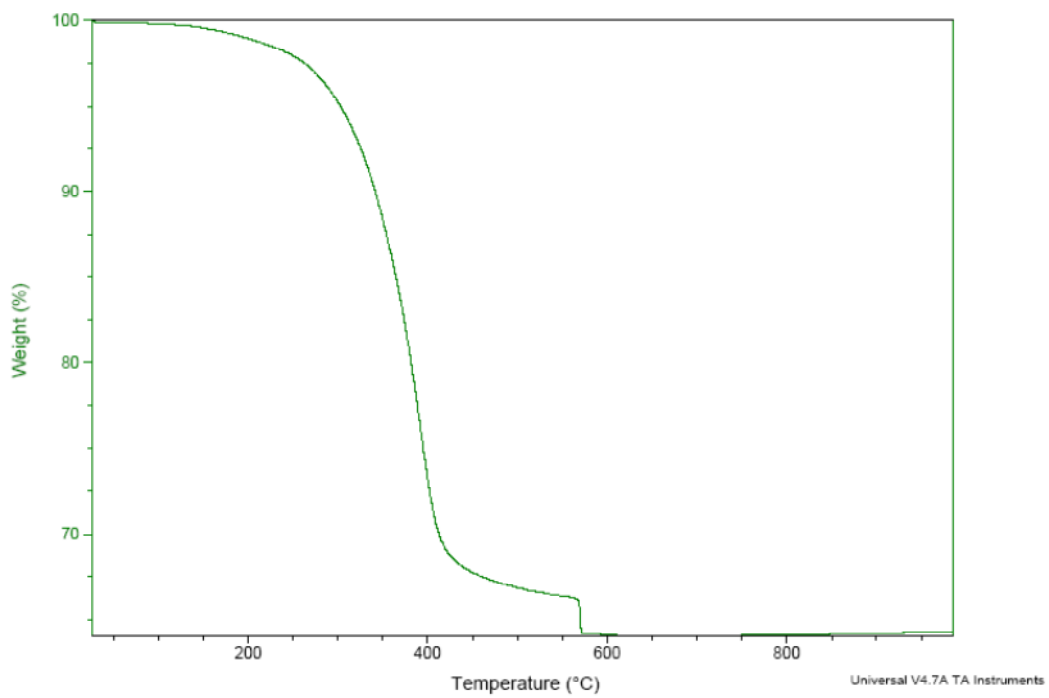


Figura 98. TG Muestra 2.

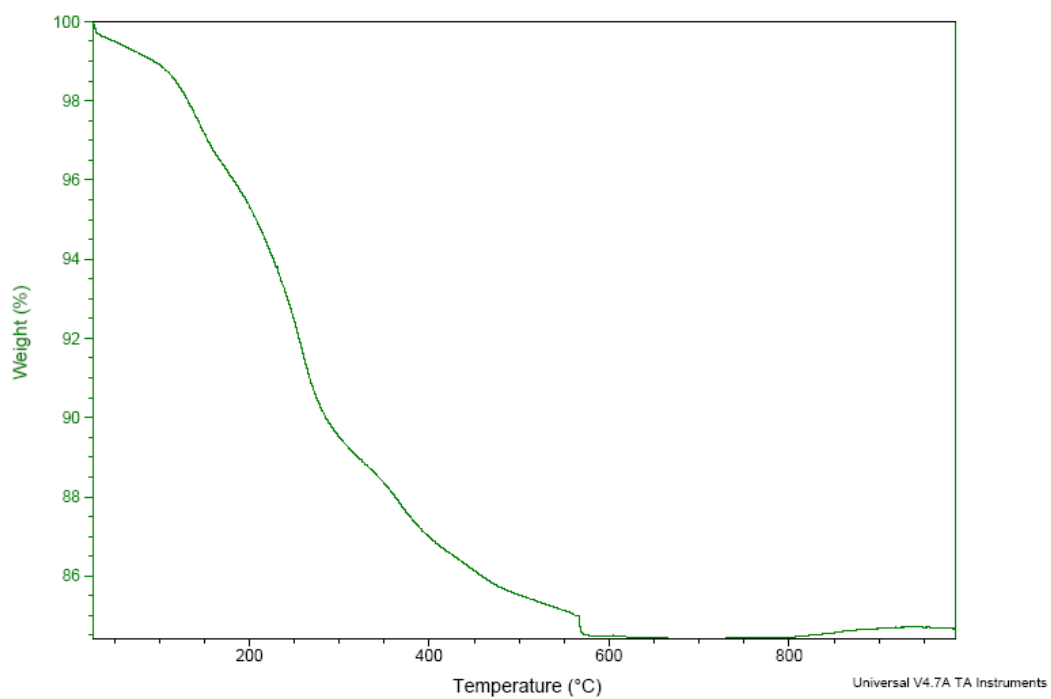


Figura 99. TG Muestra 3.

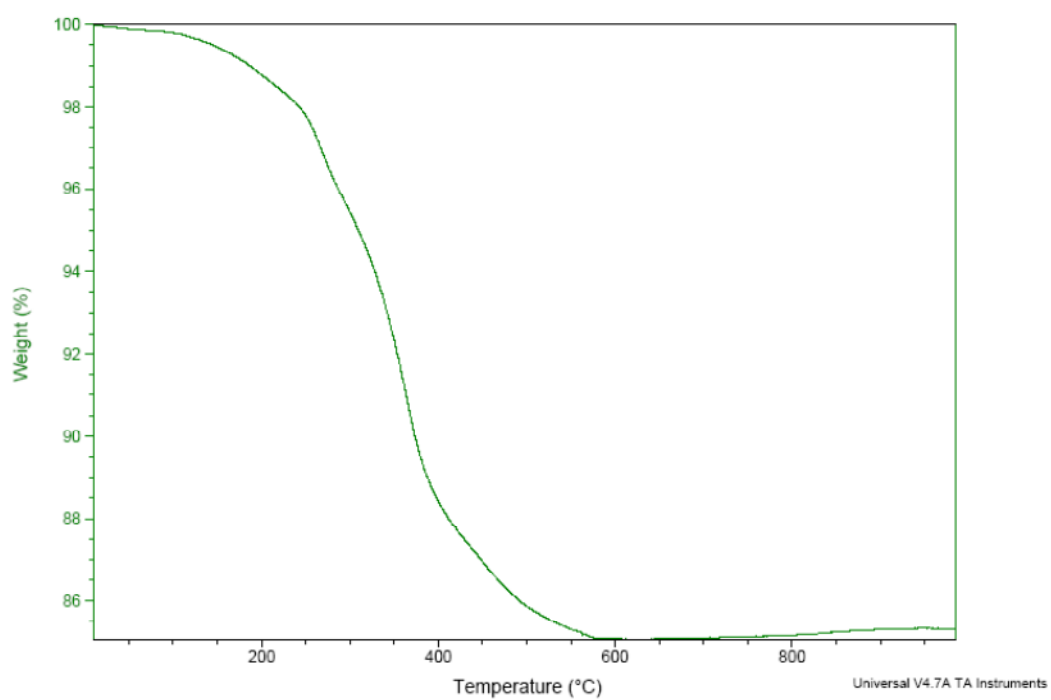


Figura 100. TG Muestra 4.

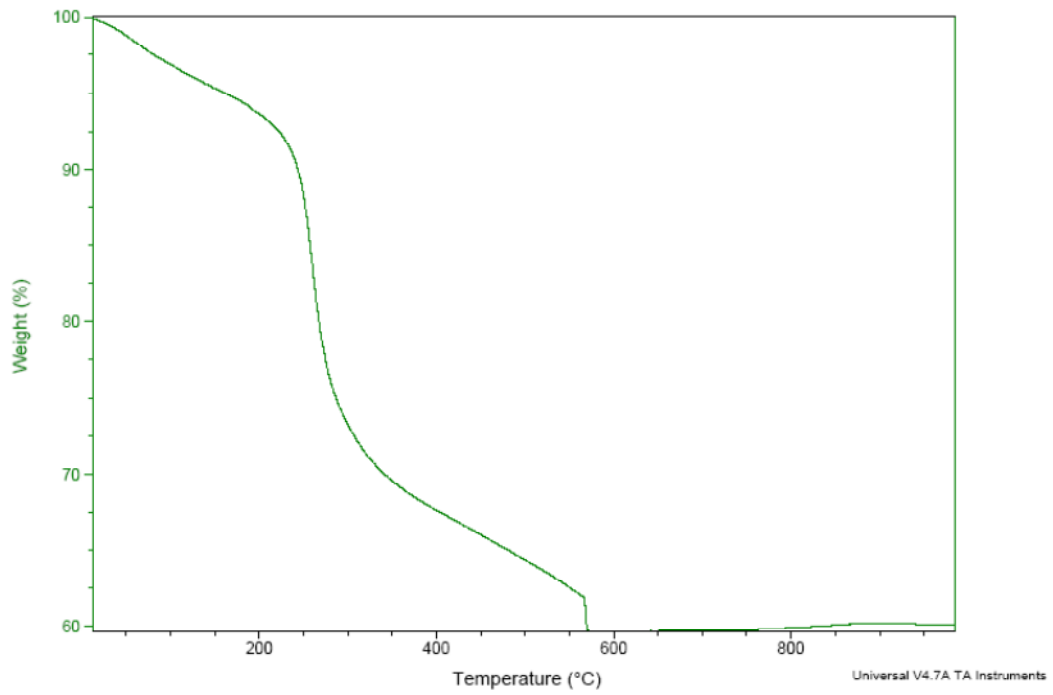


Figura 101. TG Muestra 5.

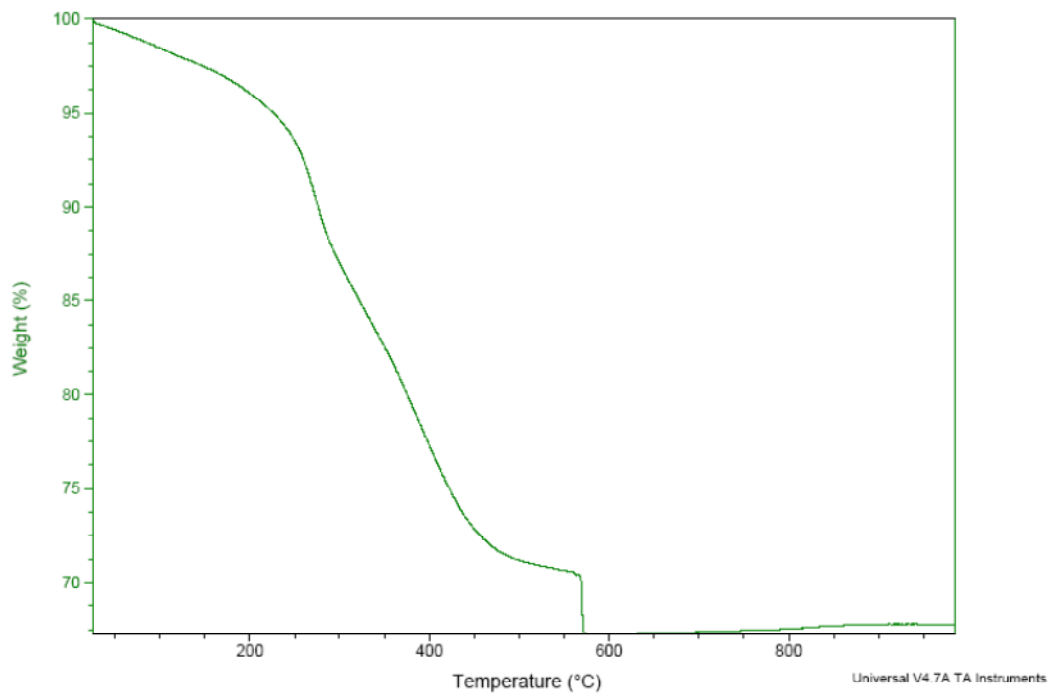


Figura 102. TG Muestra 6.

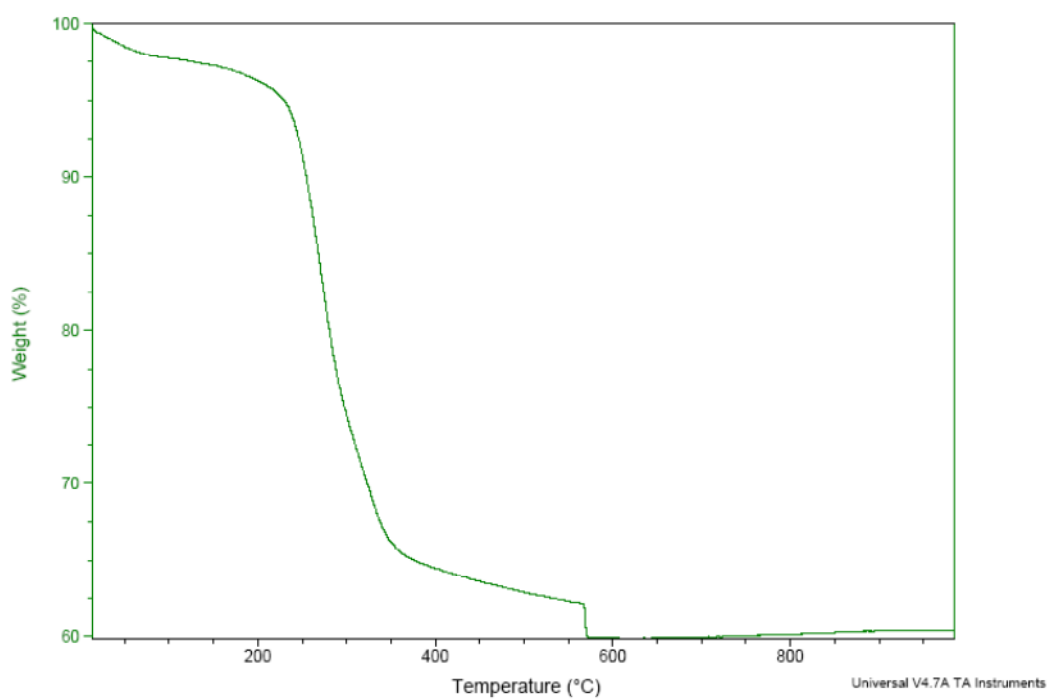


Figura 103. TG Muestra 7.

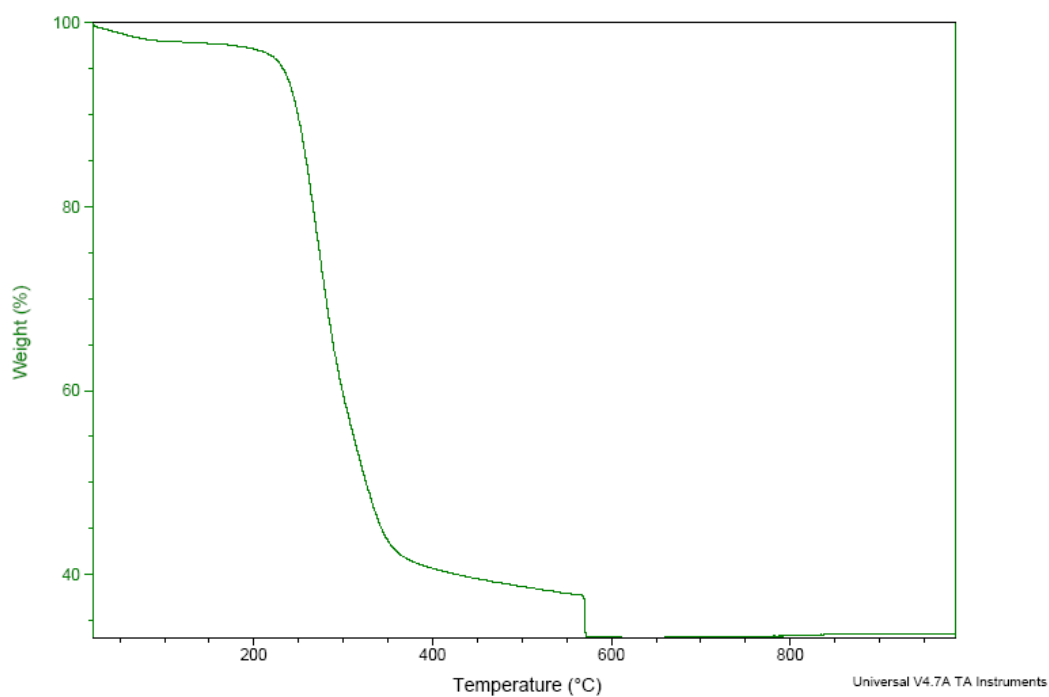


Figura 104. TG Muestra 8.

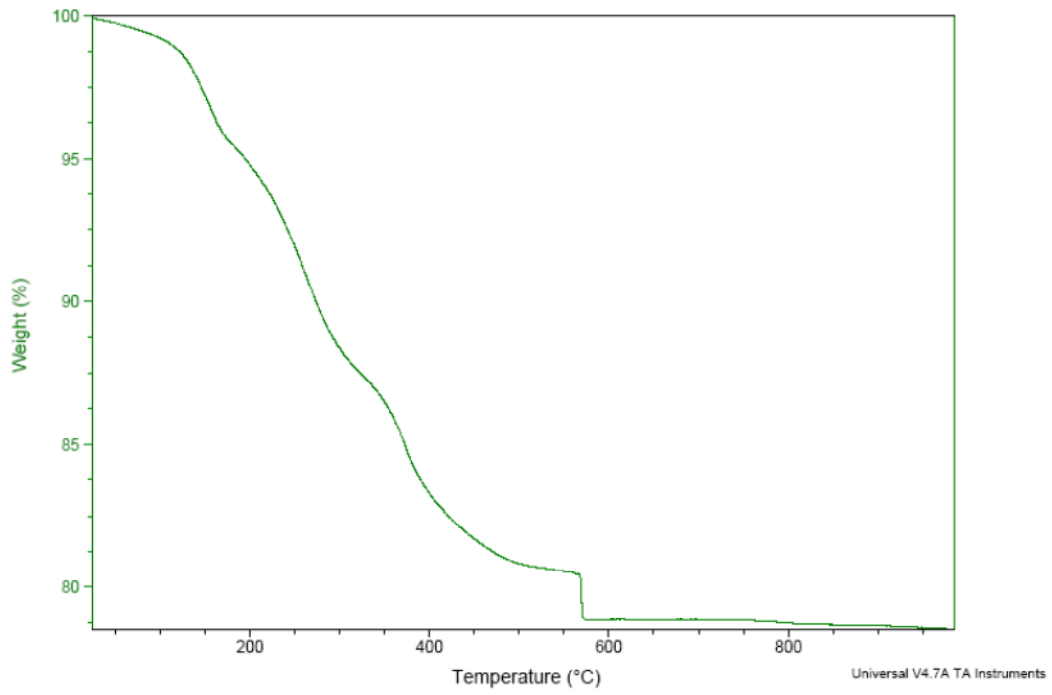


Figura 105. TG Muestra 9.

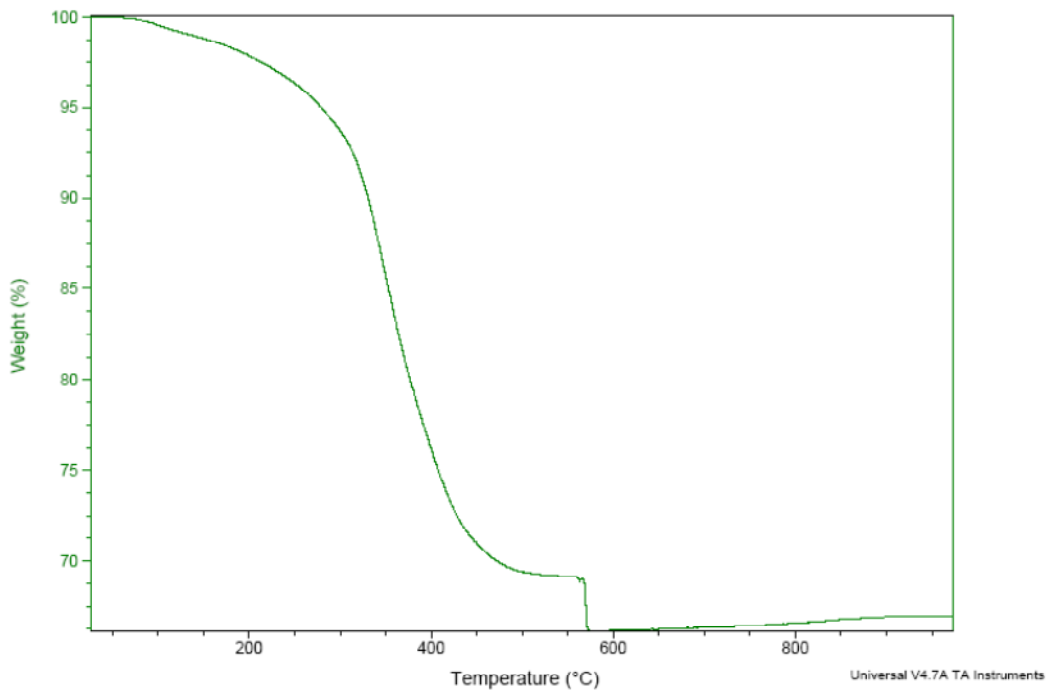


Figura 106. TG Muestra 10.

2.4. Fluorescencia rayos X

Por último se utilizó la fluorescencia de rayos X para determinar la composición metálica de las 10 muestras de lodos de vibrado.

Los resultados (% en peso) fueron los siguientes:

- la muestra 1 presenta una concentración de Zn del 51%, de Al del 3'95%, de Cu del 0'11% y de Si del 6%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.11.
- la muestra 2 presenta una concentración de Zn del 51'7%, de Al del 2'6%, de Cu del 0'01% y de Si del 4%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.12.
- la muestra 3 presenta una concentración de Zn del 63%, de Al del 1'22%, de Cu del 0'20% y de Si del 11%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.13.
- la muestra 4 presenta una concentración de Zn del 66'2%, de Al del 5'3%, de Cu del 0'14% y de Si del 7'5%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.14.
- la muestra 5 presenta una concentración de Zn del 46%, de Al del 0'9%, de Cu del 1% y de Si del 2%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.15.
- la muestra 6 presenta una concentración de Zn del 53'6%, de Al del 2'4%, de Cu del 0'09% y de Si del 3%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.16.
- la muestra 7 presenta una concentración de Zn del 46'8%, de Al del 2'5%, de Cu del 0'08% y de Si del 3%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.17.
- la muestra 8 presenta una concentración de Zn del 26%, de Al del 0'5%, de Cu del 0'02% y de Si del 3%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.18.
- la muestra 9 presenta una concentración de Zn del 61%, de Al del 2'7%, de Cu del 0'10% y de Si del 5%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.19.
- la muestra 10 presenta una concentración de Zn del 52%, de Al del 2'7%, de Cu del 0'14% y de Si del 6%, como elementos mayoritarios, el resto son otros metales y materia orgánica. Tal y como queda detallado en la Tabla IV.20.

La presencia del Zn es considerable en todos ellos y es lo esperable, debido a la composición del propio zámak, ya que más del 95% de la aleación de zámak es zinc. Las cantidades de Al y de Si son debido principalmente a su uso como abrasivos en las moletas de vibrado (sílice y alúmina principalmente). El Cu se ha querido resaltar debido a sus propiedades cromóforas que más tarde comentaremos, ya que será un limitante en sus posibles valorizaciones.

Tabla IV.11. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 1).

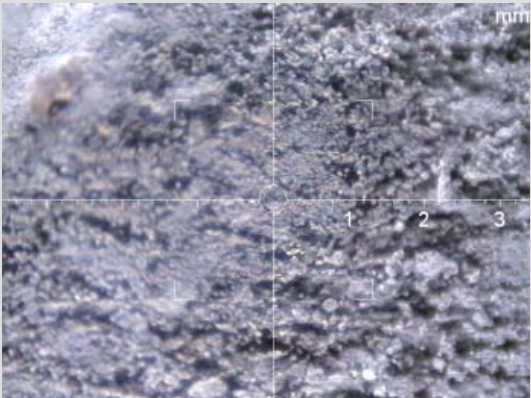
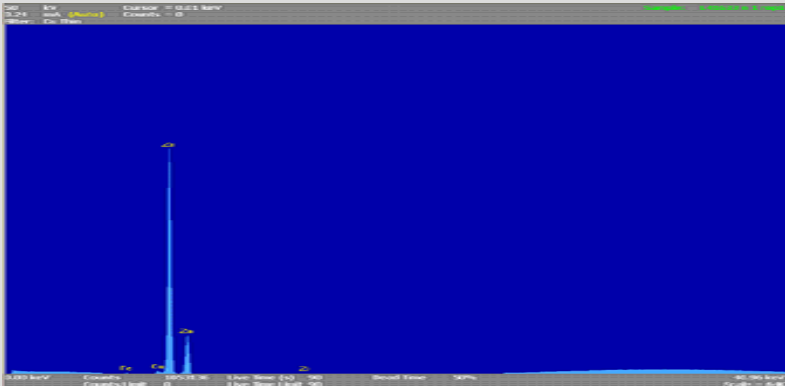
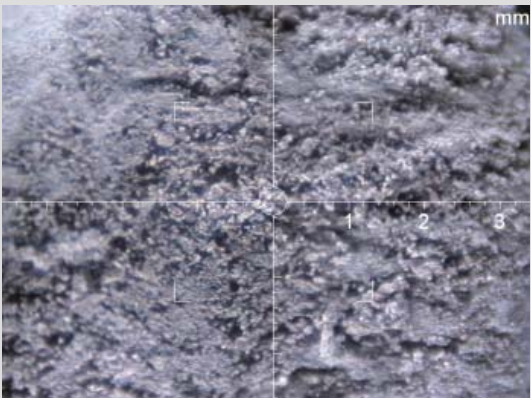
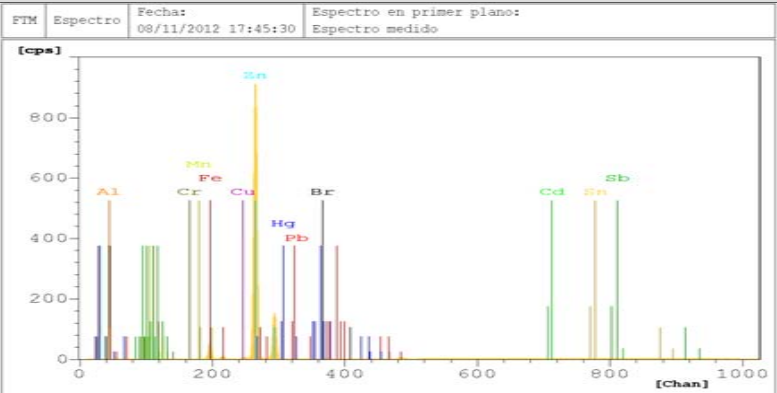
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|----|------|----|-----|----|-----|----|------|---|-----|------|----|----|-----|-----------------------------------|------|----|------|----|------|----|-----|
| Muestra nº1 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>3'95</td> <td>Cu</td> <td>0'1</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>6'0</td> <td>Zn</td> <td>51'0</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'2</td> <td>CHNO</td> <td>36</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'6</td> <td rowspan="4">Otros (Ni, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="4">1'07</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>0'17</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>0'01</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'9</td> </tr> </table> | Al | 3'95 | Cu | 0'1 | Si | 6'0 | Zn | 51'0 | K | 0'2 | CHNO | 36 | Ca | 0'6 | Otros (Ni, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'07 | Ti | 0'17 | Mn | 0'01 | Fe | 0'9 |
| | Al | 3'95 | | Cu | 0'1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 6'0 | Zn | 51'0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'2 | CHNO | 36 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'6 | Otros (Ni, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'07 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0'17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0'01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.12. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 2).

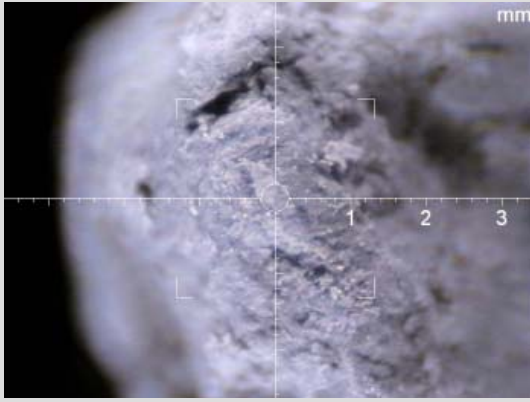
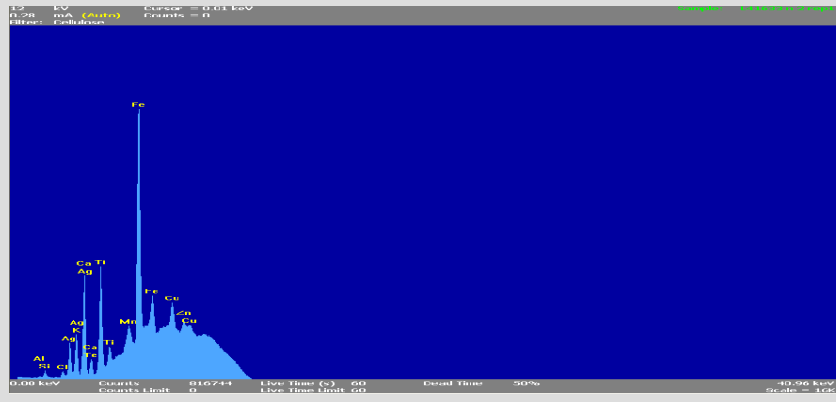
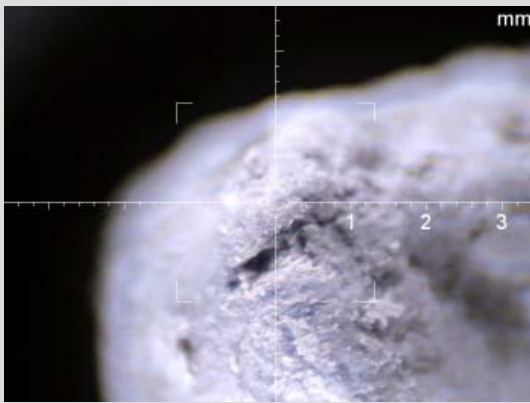
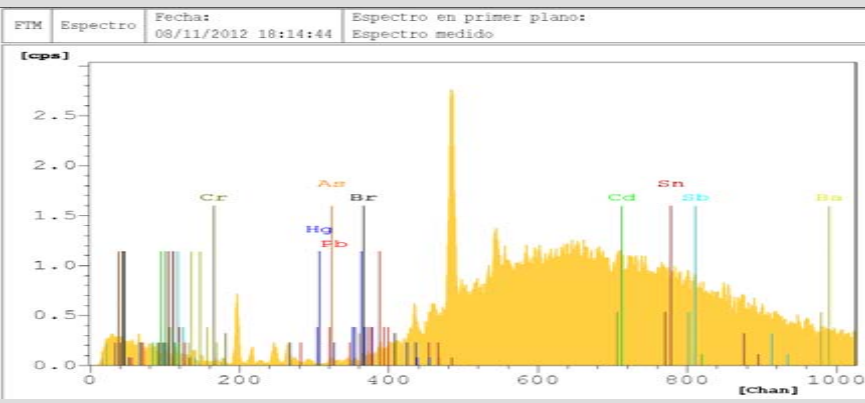
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|----|------|----|------|----|---|----|------|---|-----|------|----|----|-----|--|------|----|------|----|------|
| Muestra n°2 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>2'6</td> <td>Cu</td> <td>0'01</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>4</td> <td>Zn</td> <td>51'7</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'2</td> <td>CHNO</td> <td>38</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'3</td> <td rowspan="3">Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="3">3'03</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>0'11</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'05</td> </tr> </table> | Al | 2'6 | Cu | 0'01 | Si | 4 | Zn | 51'7 | K | 0'2 | CHNO | 38 | Ca | 0'3 | Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 3'03 | Ti | 0'11 | Fe | 0'05 |
| | Al | 2'6 | | Cu | 0'01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 4 | Zn | 51'7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'2 | CHNO | 38 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'3 | Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 3'03 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0'11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'05 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.13. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 3).

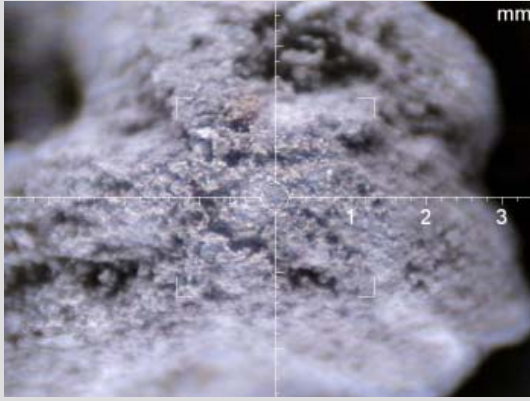
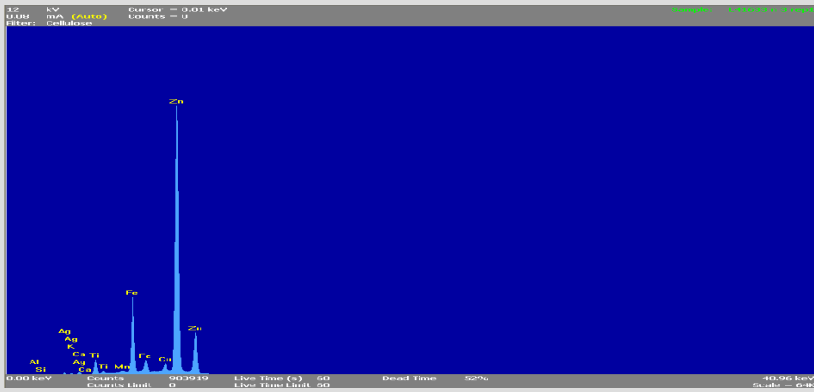
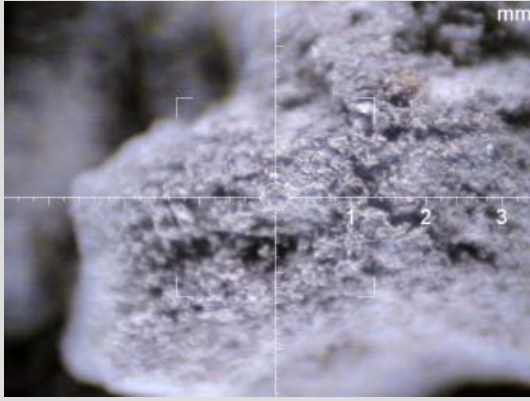
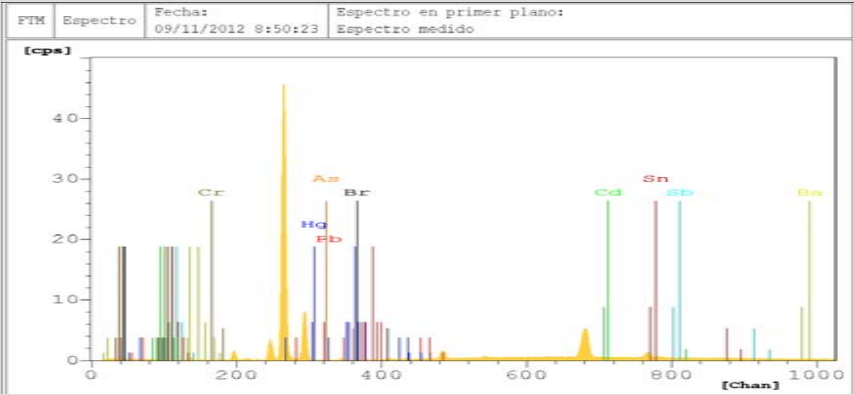
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|---|----|------|----|------|----|----|----|----|---|-----|------|----|----|-----|-----------------------------------|------|----|------|----|------|----|------|
| Muestra n°3 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>1'22</td> <td>Cu</td> <td>0'20</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>11</td> <td>Zn</td> <td>63</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'2</td> <td>CHNO</td> <td>19</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'3</td> <td rowspan="5">Otros (Ni, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="5">3'77</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>0'55</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>0'01</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'75</td> </tr> </table> | Al | 1'22 | Cu | 0'20 | Si | 11 | Zn | 63 | K | 0'2 | CHNO | 19 | Ca | 0'3 | Otros (Ni, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 3'77 | Ti | 0'55 | Mn | 0'01 | Fe | 0'75 |
| | Al | 1'22 | | Cu | 0'20 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 11 | Zn | 63 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'2 | CHNO | 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'3 | Otros (Ni, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 3'77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0'55 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0'01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.14. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 4).

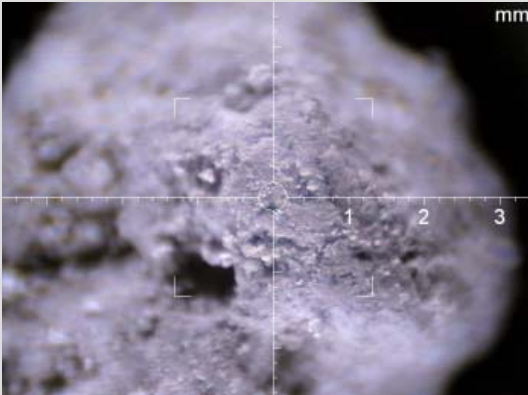
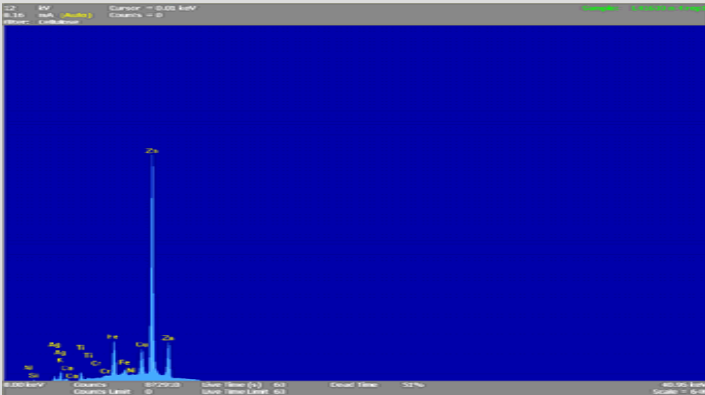
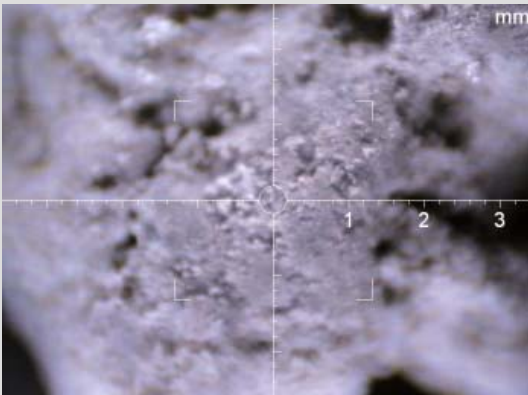
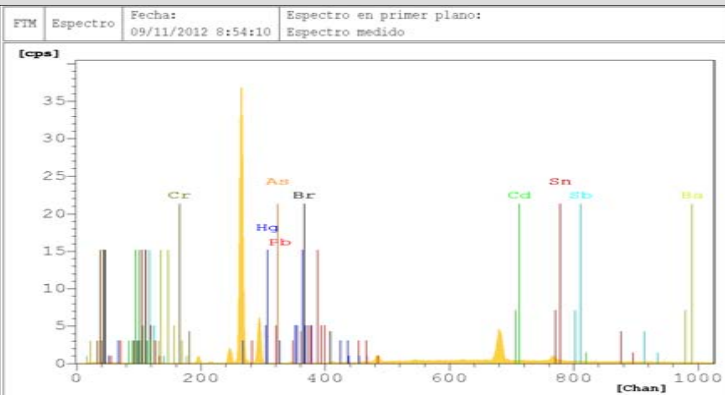
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|----|------|----|------|----|-----|----|------|---|-----|------|----|----|------|--|-----|----|------|----|------|
| Muestra nº4 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>5'3</td> <td>Cu</td> <td>0'14</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>7'5</td> <td>Zn</td> <td>66'2</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'4</td> <td>CHNO</td> <td>19</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'03</td> <td rowspan="3">Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="3">1'3</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>0'06</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'07</td> </tr> </table> | Al | 5'3 | Cu | 0'14 | Si | 7'5 | Zn | 66'2 | K | 0'4 | CHNO | 19 | Ca | 0'03 | Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'3 | Ti | 0'06 | Fe | 0'07 |
| | Al | 5'3 | | Cu | 0'14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 7'5 | Zn | 66'2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'4 | CHNO | 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'03 | Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0'06 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'07 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.15. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 5).

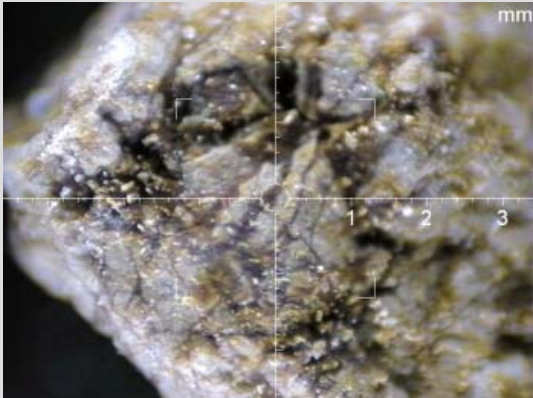
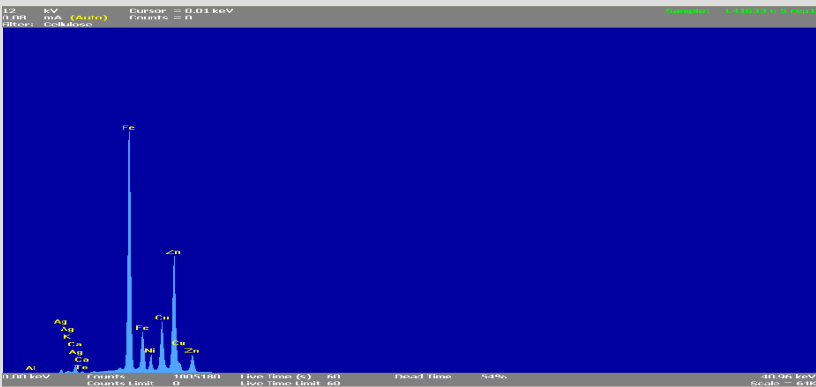
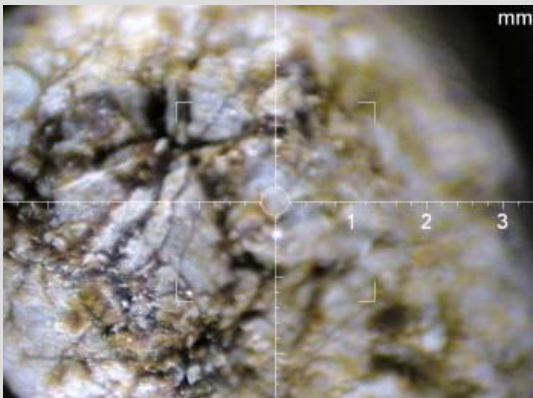
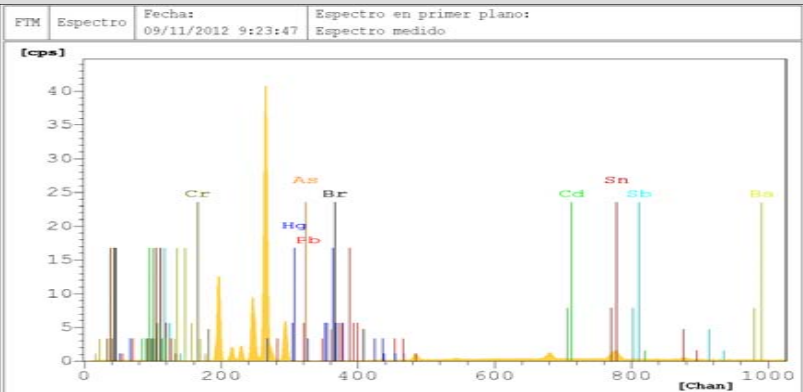
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|----|-----|----|---|----|---|----|----|---|-----|------|----|----|-----|--|------|----|------|----|---|
| Muestra n°5 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>0'9</td> <td>Cu</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>2</td> <td>Zn</td> <td>46</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'1</td> <td>CHNO</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'4</td> <td rowspan="3">Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="3">1'57</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>0'03</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>2</td> </tr> </table> | Al | 0'9 | Cu | 1 | Si | 2 | Zn | 46 | K | 0'1 | CHNO | 45 | Ca | 0'4 | Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'57 | Mn | 0'03 | Fe | 2 |
| | Al | 0'9 | | Cu | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 2 | Zn | 46 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'1 | CHNO | 45 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'4 | Otros (Ni, Mn, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'57 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0'03 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.16. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 6).


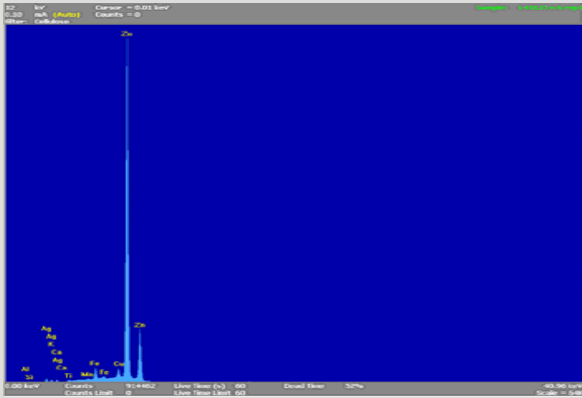
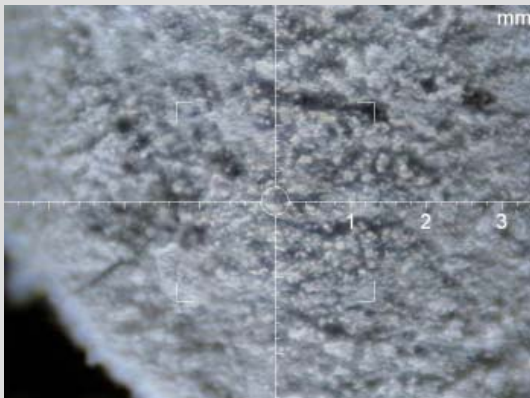
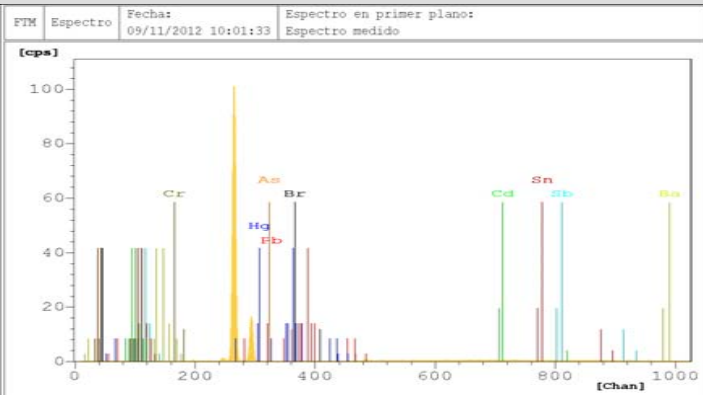
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|---|----|------|----|------|----|---|----|------|---|-----|------|----|----|------|--|-----|----|------|
| Muestra n°6 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>2'4</td> <td>Cu</td> <td>0'09</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>3</td> <td>Zn</td> <td>53'6</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'1</td> <td>CHNO</td> <td>36</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'07</td> <td rowspan="2">Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="2">4'7</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'04</td> </tr> </table> | Al | 2'4 | Cu | 0'09 | Si | 3 | Zn | 53'6 | K | 0'1 | CHNO | 36 | Ca | 0'07 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 4'7 | Fe | 0'04 |
| | Al | 2'4 | | Cu | 0'09 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 3 | Zn | 53'6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'1 | CHNO | 36 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'07 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 4'7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'04 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.17. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 7).

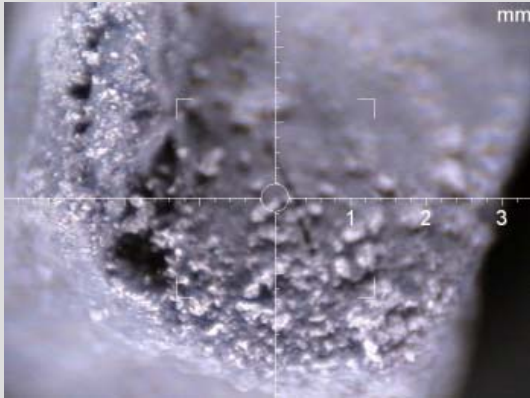
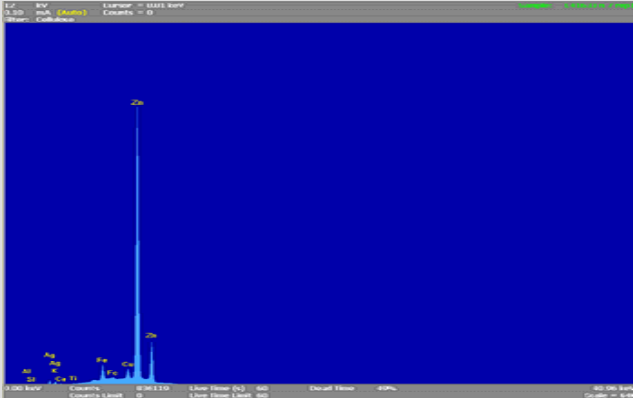

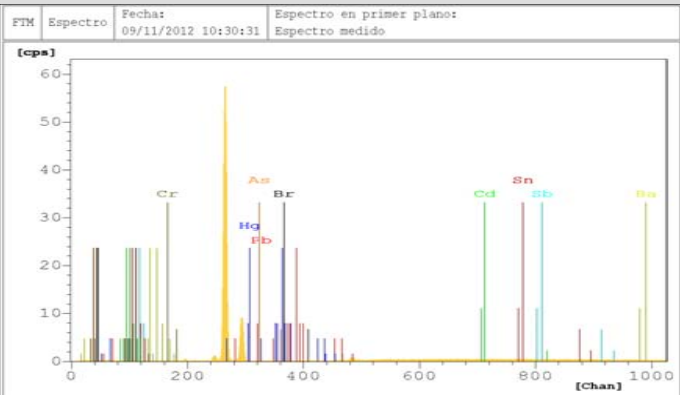
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|----|------|----|------|----|---|----|------|---|-----|------|----|----|------|--|------|----|------|
| Muestra n°7 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>2'5</td> <td>Cu</td> <td>0'08</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>3</td> <td>Zn</td> <td>46'8</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'2</td> <td>CHNO</td> <td>43</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'03</td> <td rowspan="2">Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="2">4'34</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'05</td> </tr> </table> | Al | 2'5 | Cu | 0'08 | Si | 3 | Zn | 46'8 | K | 0'2 | CHNO | 43 | Ca | 0'03 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 4'34 | Fe | 0'05 |
| | Al | 2'5 | | Cu | 0'08 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 3 | Zn | 46'8 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'2 | CHNO | 43 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'03 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 4'34 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'05 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.18. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 8).

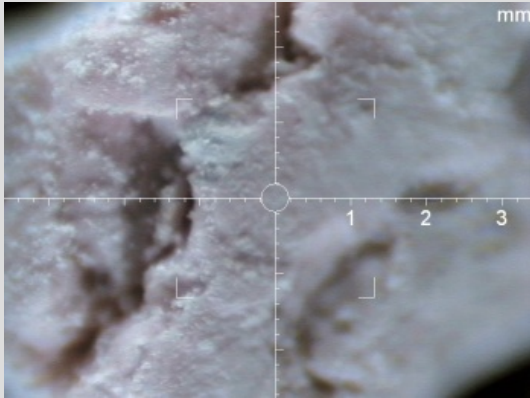
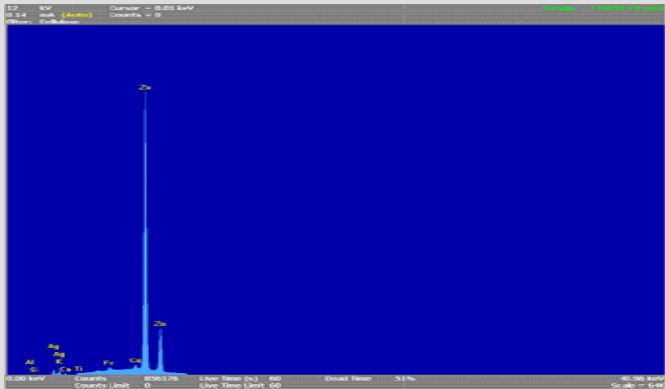
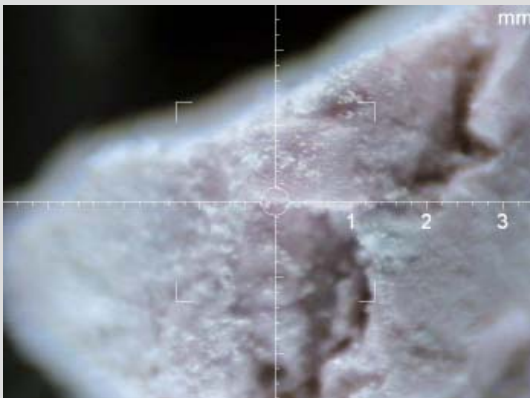
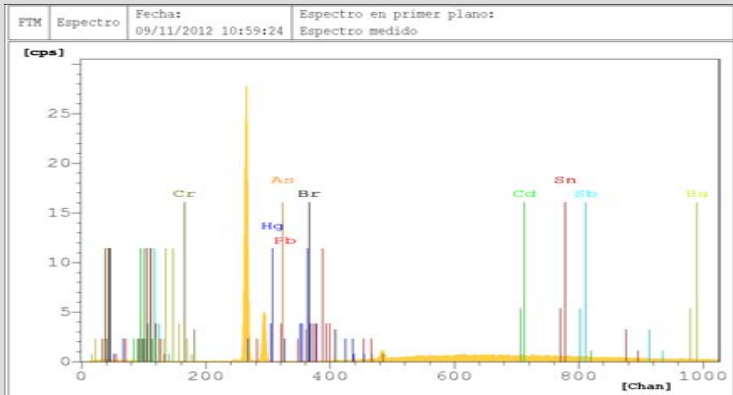
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--|----|------|----|------|----|---|----|----|---|------|------|----|----|------|--|------|----|------|
| Muestra nº8 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>0'5</td> <td>Cu</td> <td>0'02</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>3</td> <td>Zn</td> <td>26</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'17</td> <td>CHNO</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'02</td> <td rowspan="2">Otros (Ni, Mn,Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="2">0'29</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'01</td> </tr> </table> | Al | 0'5 | Cu | 0'02 | Si | 3 | Zn | 26 | K | 0'17 | CHNO | 70 | Ca | 0'02 | Otros (Ni, Mn,Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 0'29 | Fe | 0'01 |
| | Al | 0'5 | | Cu | 0'02 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 3 | Zn | 26 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'17 | CHNO | 70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'02 | Otros (Ni, Mn,Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 0'29 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'01 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.19. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 9).

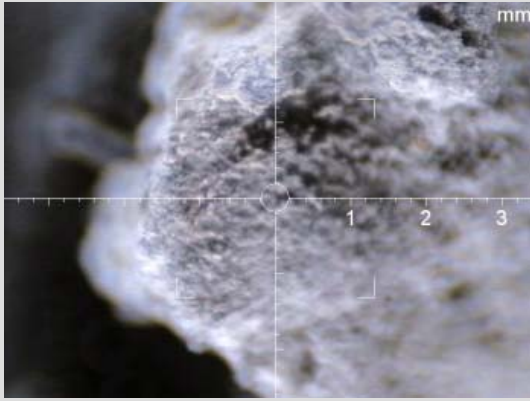
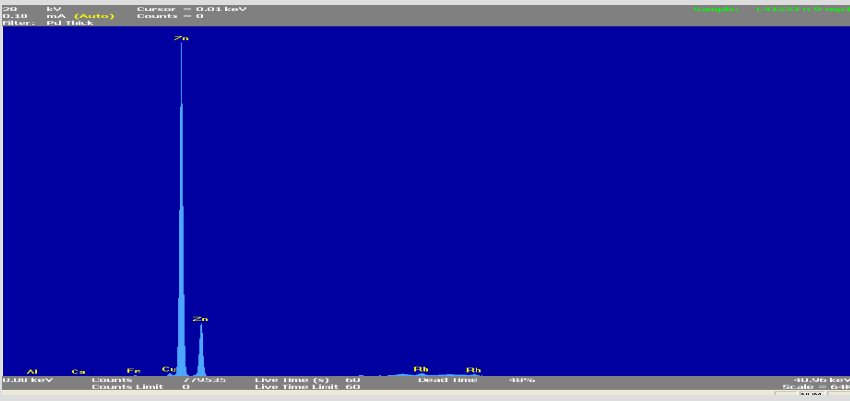
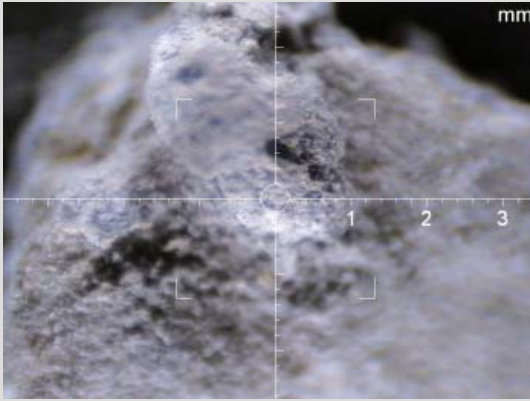
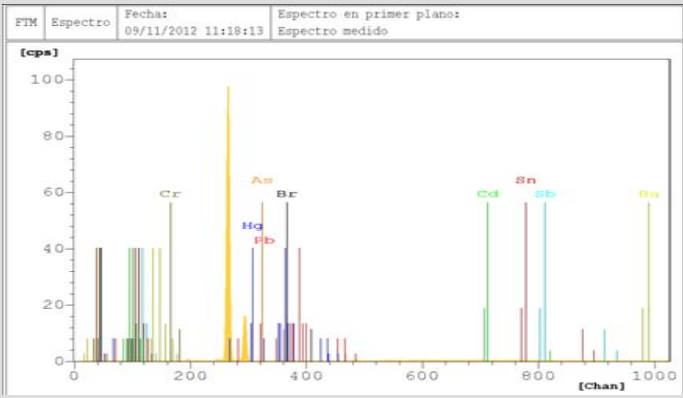
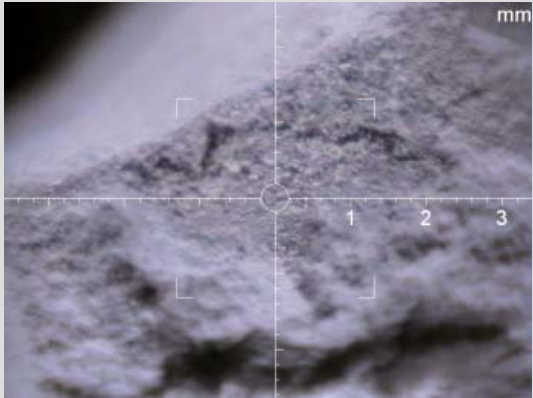
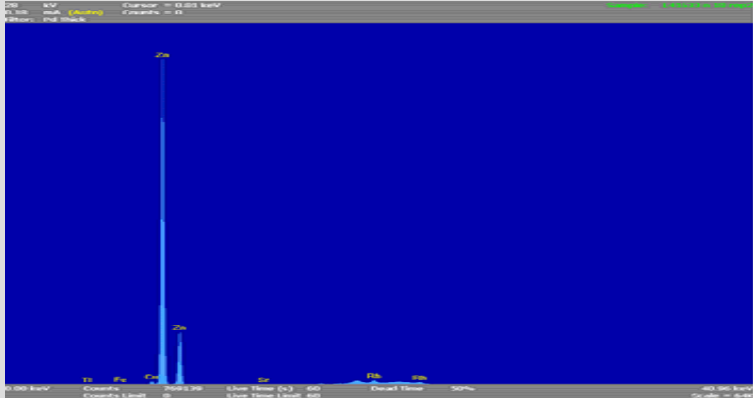
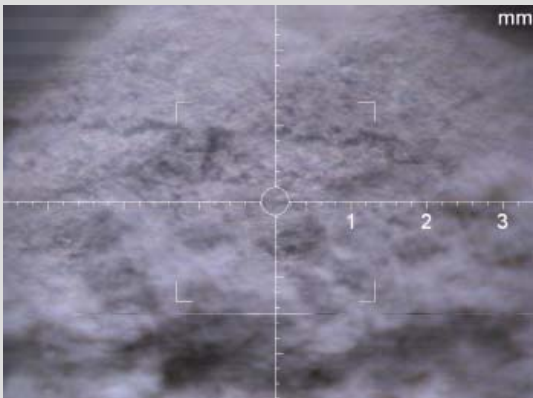
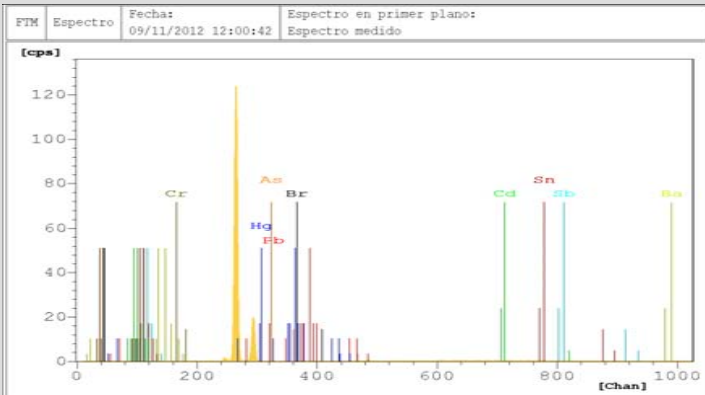
| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|---|----|------|----|------|----|---|----|----|---|-----|------|----|----|-----|--|------|----|------|
| Muestra n°9 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>2'7</td> <td>Cu</td> <td>0'10</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>5</td> <td>Zn</td> <td>61</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'3</td> <td>CHNO</td> <td>24</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'4</td> <td rowspan="2">Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="2">6'45</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'05</td> </tr> </table> | Al | 2'7 | Cu | 0'10 | Si | 5 | Zn | 61 | K | 0'3 | CHNO | 24 | Ca | 0'4 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 6'45 | Fe | 0'05 |
| | Al | 2'7 | | Cu | 0'10 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 5 | Zn | 61 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'3 | CHNO | 24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'4 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 6'45 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'05 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabla IV.20. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 10).

| REF. | FOTOGRAFÍA PUNTO ANÁLISIS (ESCALA EN mm) | ESPECTRO | RESULTADOS SEMICUANTITATIVOS (% PESO) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|---|----|------|----|------|----|---|----|----|---|-----|------|----|----|-----|--|------|----|------|
| Muestra nº10 |  |  | <table border="1"> <tr> <td>Al</td> <td>2'7</td> <td>Cu</td> <td>0'14</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>6</td> <td>Zn</td> <td>52</td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>0'3</td> <td>CHNO</td> <td>37</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td>0'4</td> <td rowspan="2">Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...)</td> <td rowspan="2">1'43</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>0'03</td> </tr> </table> | Al | 2'7 | Cu | 0'14 | Si | 6 | Zn | 52 | K | 0'3 | CHNO | 37 | Ca | 0'4 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'43 | Fe | 0'03 |
| | Al | 2'7 | | Cu | 0'14 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 6 | Zn | 52 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0'3 | CHNO | 37 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0'4 | Otros (Ni, Mn, Ti, Mg, Pb, Sn, Cd,...) | 1'43 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0'03 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|  |  | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

3. Descatalogación de residuos peligrosos

Tras realizar los ensayos descritos en el apartado “III.3.3 Descatalogación de residuos peligrosos” de este documento, para estudiar la posible descatalogación de los 4 residuos estudiados (a) lodo de vibrado con moletas de urea, b) lodo de vibrado con moletas de poliéster, c) mezcla de lodos de vibrado con lodos físico-químicos y d) mezcla hidrocarburos con agua), se han obtenido los siguientes resultados:

- la muestras a), b) y c) son descatalogables como residuos peligrosos, ya que todos los parámetros medidos están por debajo de lo indicado por la legislación (no inflamable, no corrosivo, toxicidad H14>3000mg/kg, toxicidad H6<200mg/kg, irritabilidad<400, Hg<1.000mg/kg ms, Cd<1.000mg/kg ms, Pb<30.000mg/kg ms, Cr<30.000mg/kg ms, Ni<250.000mg/kg ms, Zn<250.000mg/kg ms, Fe<250.000mg/kg ms).
- La muestra d) no es descatalogable como residuo peligroso, ya que hay un parámetro que incumple los límites establecidos por legislación (toxicidad H14<3.000mg/kg).

Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla IV.21.

Tabla IV.21. Resultados ensayos descatalogación.

| PARÁMETRO | MUESTRA A) | MUESTRA B) | MUESTRA C) | MUESTRA D) | LEGISLACIÓN (¹) |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------------------|
| Humedad (%) | 18'16 | 39'47 | 53'61 | - | - |
| Materia seca, ms (%) | 81'84 | 60'53 | 46'39 | - | - |
| Inflamabilidad | No inflamable | No inflamable | No inflamable | No inflamable | No inflamable |
| Corrosividad | No corrosivo | No corrosivo | No corrosivo | No corrosivo | No corrosivo |
| Toxicidad H14 (mg/kg) | >500.000 | >500.000 | 174.500 | <2.500 | >3.000 |
| Toxicidad H6 (mg/kg) | Carente | Carente | Carente | Carente | <200 |
| Irritabilidad | Carente | Carente | Carente | Carente | <400 |
| pH | 8'51 | 8'35 | 9'60 | 5'48 | - |
| Conductividad (μS/cm) | - | - | - | 1.010 | - |
| Hg (mg/kg ms) | <0'5 | <0'5 | <0'5 | - | <1.000 |
| Cd (mg/kg ms) | <0'5 | <0'5 | <0'5 | - | <1.000 |
| Pb (mg/kg ms) | <0'5 | <0'5 | <0'5 | - | <30.000 |
| Cr (mg/kg ms) | <0'5 | <0'5 | <0'5 | - | <30.000 |
| Ni (mg/kg ms) | <0'5 | <0'5 | 0'6 | - | <250.000 |
| Zn (mg/kg ms) | 13'8 | 15 | 3'6 | - | <250.000 |
| Fe (mg/kg ms) | <0'5 | <0'5 | 3'1 | - | <250.000 |

(¹) Requisitos marcados por legislación (anexo I del RD833/1988 y apartado A anexo 2 de la Orden MAM/304/2002) para considerarse un residuo como NO PELIGROSO.

Con lo que se aprecia que de las muestras analizadas, las correspondientes a **los lodos de vibrado** en sus tres combinaciones tienen posibilidad de **descatalogarse como residuos peligrosos**, tal y como se comenta en el apartado “V CONCLUSIONES” de conclusiones. Aunque se ha de tener en cuenta que los parámetros a determinar y la decisión final es competencia última de la Dirección General para el Cambio Climático de la Consellería de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda.

4. Valorización de residuos

Con respecto al método experimental que se testó para los **residuos compuestos por fracción metálica (escorias de fundición)** los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- a) El polvo recogido con la planta piloto de sublimación por arco voltaico (Zn MUESTRA) es de color blanco (Figura 107) con una textura muy esponjosa y muy volátil.



Figura 107. Detalle muestra recogida.

- b) Para la obtención de una muestra de 3'5 kg de polvo blanco se han requerido unos 10 kg de escorias de fundición y se han invertido unas 15 horas de dedicación efectiva.
- c) Como resultado de la caracterización (Tabla IV.22) se determina que mayoritariamente es óxido de zinc y que si comparamos el subproducto obtenido (ZnO MUESTRA) con un "óxido de zinc comercial calidad Gold Seal" (ZnO REFERENCIA) la composición y propiedades son similares.

Tabla IV.22. Composición química.

| Componente | % EN PESO | |
|--------------------------------|----------------|-------------|
| | ZnO REFERENCIA | ZnO MUESTRA |
| ZnO | 99'8 | 96'1 |
| SiO ₂ | <0'1 | 0'19 |
| Al ₂ O ₃ | <0'05 | 2'30 |
| Fe ₂ O ₃ | <0'01 | 0'14 |
| CaO | <0'01 | 0'04 |
| MgO | <0'01 | 0'07 |
| K ₂ O | <0'01 | <0'01 |
| TiO ₂ | <0'01 | <0'01 |
| MnO | <0'01 | <0'01 |
| P ₂ O ₅ | <0'01 | <0'01 |
| CuO | <0'01 | 0'31 |
| PPC a 900°C | 0'13 | 0'85 |
| S | <0'01 | <0'01 |
| Cl | <0'01 | 0'06 |
| F | <0'01 | <0'01 |

- d) Los resultados del análisis indican que ZnO MUESTRA posee una riqueza en ZnO bastante inferior a la de ZnO REFERENCIA, lo cual en principio no sería demasiado problemático si dicha proporción se mantuviese estable. Sin embargo es la presencia de impurezas un factor que podría afectar y que se debe valorar en cada aplicación.
- e) Los resultados de la identificación de estructuras cristalinas indican que el ZnO REFERENCIA está formado por una fase única de cincita (Tabla IV.23), pero que ZnO MUESTRA contiene una pequeña proporción de zinc sin oxidar. Por tanto el proceso de oxidación utilizado en la síntesis de ZnO MUESTRA no alcanza un rendimiento del 100% en las condiciones en las que se operó con esta muestra concreta. También cabe destacar que la cristalinidad del ZnO MUESTRA es mucho menor que la apreciada en la ZnO REFERENCIA, como se deduce de la menor intensidad de la señal recogida y la mayor anchura de los picos (Figura 108).

Tabla IV.23. Resultados Difractómetro Rayos X (Intensidad de la reflexión más importante en número de cuentas).

| MUESTRA | CINCITA (ZNO) | ZINC METÁLICO |
|----------------|---------------|---------------|
| ZnO REFERENCIA | 36.195 | - |
| ZnO MUESTRA | 16.638 | 659 |

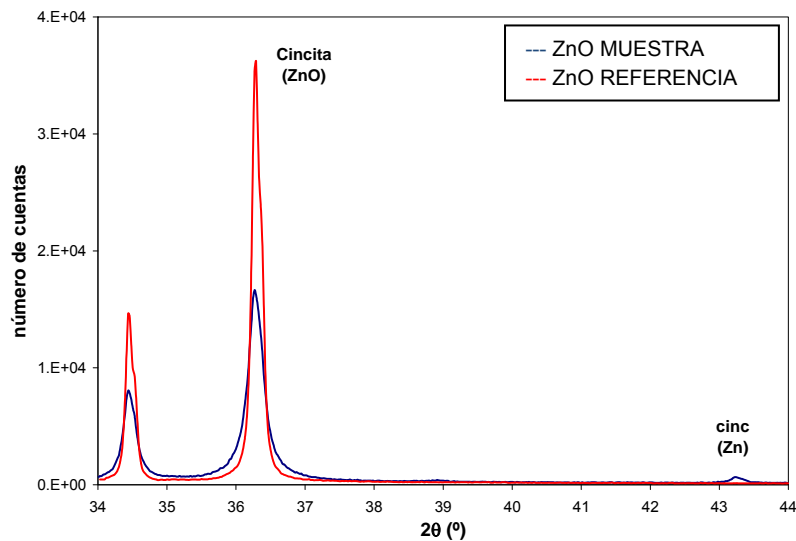


Figura 108. Comparación de un intervalo de los difractogramas de los dos óxidos de zinc.

- f) Los resultados del estudio de la morfología mediante SEM indican grandes diferencias entre ambas muestras. Las partículas de ZnO REFERENCIA (Figura 109) presentan un aspecto esponjoso a reducidos aumentos y a medida que se

incrementa la magnificación, se comprueba que está formado por partículas de tamaño inferior a la micra, muy bien definidas, que tienden a formar aglomerados y por tanto dejan poros de gran tamaño entre ellas. Sin embargo las partículas de ZnO MUESTRA poseen un aspecto bastante compacto observado a bajos aumentos, pero al incrementar la magnificación se aprecia que en realidad son muy esponjosas (Figura 110). El aspecto compacto a bajos aumentos se debe a que están formadas por una red de partículas de tamaño muy reducido (claramente inferior a la micra), entre las cuales se disponen poros con un tamaño en el mismo intervalo que las partículas.

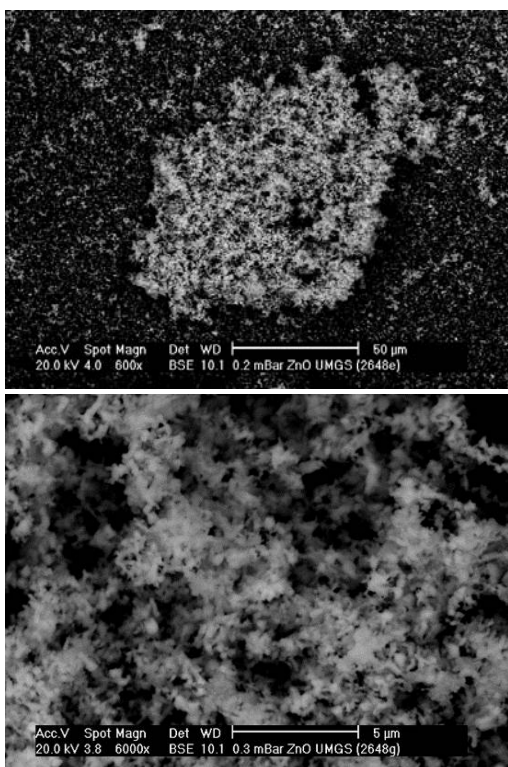


Figura 109. ZnO REFERENCIA (SEM 600x y 6000x)

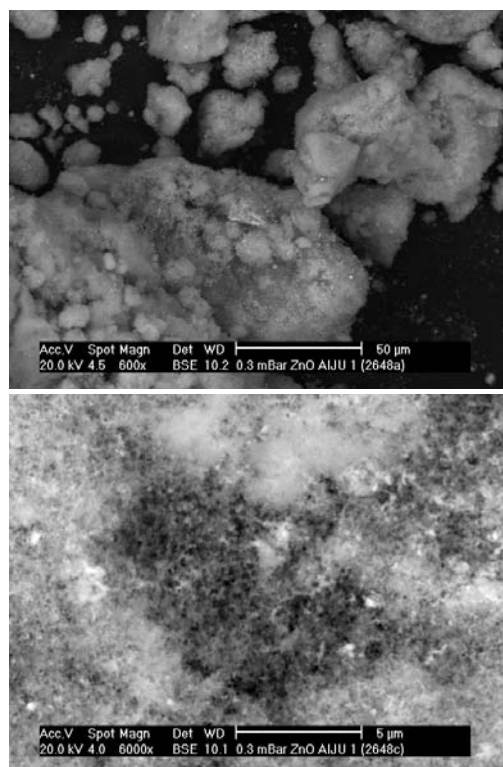


Figura 110. ZnO MUESTRA (SEM 600x y 6000x)

Estos resultados indican que el ZnO MUESTRA está formado por partículas de menor tamaño, por lo cual se podría pensar que su reactividad será mayor, pero que todavía contiene grandes partículas de zinc metálico por oxidar (que ya se había detectado mediante DRX), lo cual puede plantear dificultades durante su aplicación. En consecuencia sería conveniente modificar el proceso de síntesis del ZnO para asegurarse de que todo el zinc metálico se oxida.

- g) Los resultados del estudio de la distribución granulométrica indican que el ZnO REFERENCIA aparece como formada por partículas mucho más finas que la correspondiente a ZnO MUESTRA (Figura 111), independientemente del parámetro que se considere (diámetros característicos, o distribución completa).

Además también se deduce que la distribución del ZnO MUESTRA es prácticamente monomodal, mientras que la del ZnO REFERENCIA es claramente bimodal, con dos máximos a 0'15 y 0'63 micras aproximadamente (Figura 112).

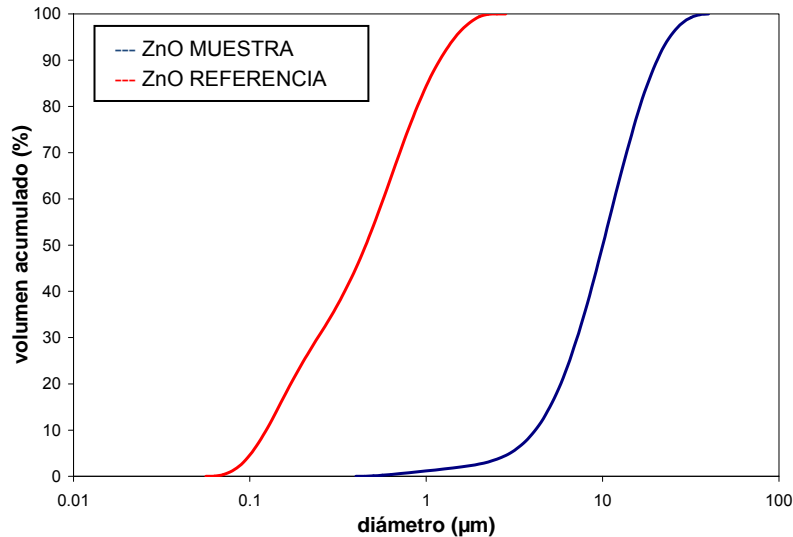


Figura 111. Distribuciones granulométricas acumuladas de los dos óxidos de zinc.

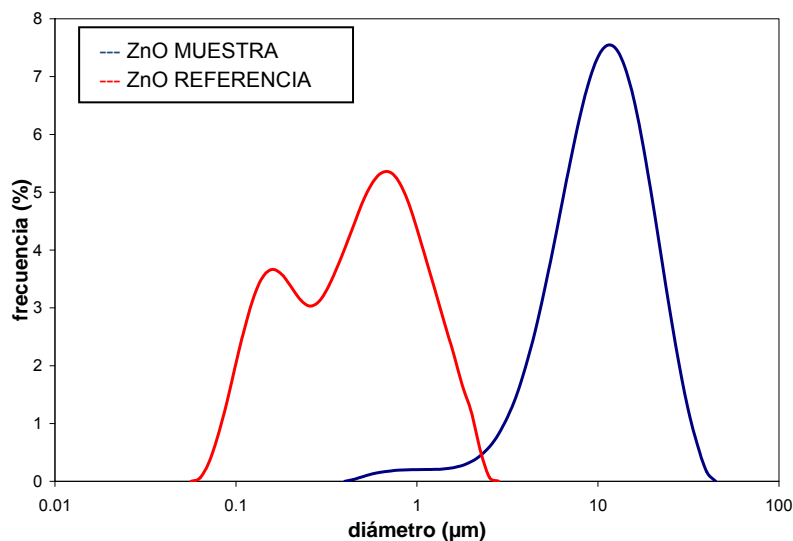


Figura 112. Distribuciones granulométricas en frecuencias de los dos óxidos de zinc.

Para comprobar el tamaño de partícula, las muestras fueron sometidas a análisis granulométricos obtenidos mediante láser vía húmeda. Los resultados obtenidos (Tabla IV.24) y las claves para interpretar los datos son:

- Los parámetros de d90, d50 y d10 son aquellos diámetros por debajo de los cuales queda, respectivamente, un 90%, un 50% y un 10% en volumen de las partículas totales. Los parámetros dV y dS son respectivamente el diámetro medio volumétrico y el diámetro medio superficial.

- Todos los valores se han calculado suponiendo que las partículas son esféricas.

Tabla IV.24. Diámetros característicos de las distribuciones granulométricas de los ZnO (μm).

| MUESTRA | ZNO REFERENCIA | ZNO MUESTRA |
|----------|----------------|-------------|
| d_{90} | 1'191 | 20'378 |
| d_{50} | 0'454 | 10'031 |
| d_{10} | 0'124 | 4'162 |
| d_v | 0'564 | 11'306 |
| d_s | 0'289 | 6'961 |

Lo apreciado con el ensayo de difracción láser se halla en aparente contradicción con los resultados de la observación mediante SEM, donde el ZnO MUESTRA estaba formado por partículas mucho más pequeñas. Sin embargo la interpretación es clara, los aglomerados esponjosos de partículas característicos del ZnO MUESTRA son lo bastante estables como para soportar en buena medida el tratamiento previo de disgregación que se utiliza en el ensayo de difracción láser para individualizar las partículas. Por el contrario los aglomerados del ZnO REFERENCIA son mucho menos estables, con lo que se fraccionan con mayor facilidad, si bien las diferencias en estabilidad conducen a una distribución bimodal en el tamaño de los aglomerados que llegan al análisis. En consecuencia los diámetros de partícula obtenidos con el ensayo de difracción láser se aproximan en mayor medida al que se aprecia mediante observación directa con SEM.

- h) Los resultados del estudio de la superficie específica indican que el ZnO MUESTRA posee una superficie específica mucho más elevada que la ZnO REFERENCIA (unas cinco veces mayor, Tabla IV.25), lo cual es coherente con la morfología de las partículas apreciada en el SEM (partículas muy pequeñas, unidas en aglomerados muy esponjosos, de tamaño de poro muy pequeño). Esta mayor superficie específica puede estar asociada a una mayor reactividad en determinados procesos.

Tabla IV.25. Superficie específica de los óxidos de zinc (en m^2/g).

| MUESTRA | REFERENCIA | MUESTRA |
|-----------------------|------------|---------|
| Superficie específica | 4'2 | 23 |

- i) Los resultados del estudio de la síntesis indican un comportamiento completamente diferente de los dos óxidos en función de la temperatura. En la curva contracción-temperatura (Figura 113) se aprecia que el ZnO REFERENCIA inicia la sinterización a temperaturas más reducidas (810 °C frente a 975 °C para la ZnO MUESTRA), y para el mismo intervalo de temperaturas alcanza una

contracción mucho más elevada (36'5% frente a 13'0% para el ZnO MUESTRA). De este ensayo se deduce que el ZnO REFERENCIA presenta una tendencia hacia la sinterización mucho más elevada que la ZnO MUESTRA, lo cual es un indicio de mayor reactividad, a pesar de que la partícula primaria es mucho más pequeña en el segundo. Sin embargo no se puede descartar que el zinc metálico presente en la ZnO MUESTRA tenga un efecto desfavorable sobre la sinterización, ya que habrá pasado a la fase líquida a la temperatura donde se inicia la sinterización (punto de fusión del zinc elemental 792 °C), y por tanto su presencia puede alterar el proceso de sinterización.

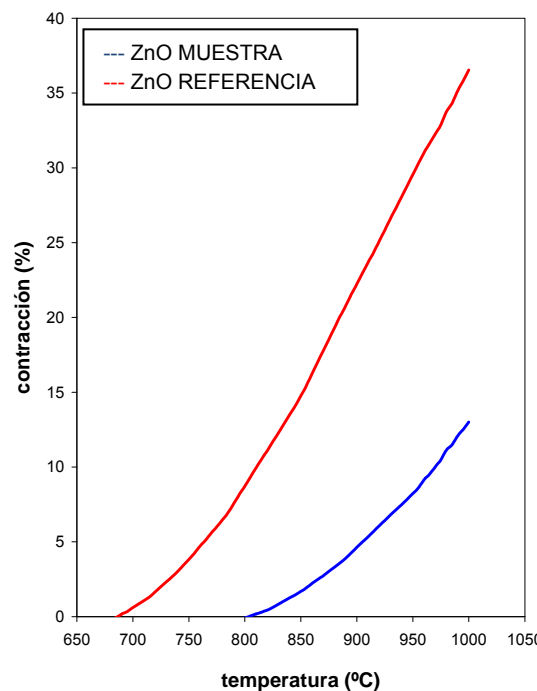


Figura 113. Evolución de la contracción frente a la temperatura de los dos óxidos de zinc.

Con las características mencionadas, el óxido de zinc tiene muchas posibles aplicaciones, sobretodo partiendo de múltiples nanoestructuras en forma de nanopartículas, nanohilos, nanofibras, etc.

Se detallan a continuación los usos y aplicaciones del óxido de zinc que se pueden dar:

- Aplicaciones en la industria cerámica. Como aditivo en la formulación de fritas y esmaltes.
- Aplicaciones en la industria del plástico. El óxido de zinc es un estabilizador de rayos UV muy eficaz en polipropileno y en polietileno. Comparando con otros bloqueadores orgánicos el zinc demuestra un desempeño mucho más eficaz.
- Aplicaciones en la industria del caucho. La industria del caucho es el segmento más amplio para el óxido de zinc. Esto se debe a que el zinc es el agente

activador del proceso de vulcanización, proceso por el cual el caucho al calentarse se vuelve hasta seis veces más elástico y al enfriarse vuelve a su estado normal. El óxido de zinc aparte de ser un agente químico activador, tiene otros beneficios para el caucho. Es un medio para proteger a los neumáticos de los efectos termales causados por la fricción interior. También los protege contra las radiaciones UV, ayudando a prolongar su vida útil.

- Aplicaciones en la industria química. El óxido de zinc es usado en la industria química en una variedad de aplicaciones, lo que incluye: aceites aditivos, retardantes de fuego, catalizador en muchas reacciones químicas y en adhesivos. Por ejemplo, puede utilizarse como catalizador en el reformado de bioetanol, ya que incrementa su eficiencia con respecto al óxido de zinc virgen por las impurezas que lleva.
- Aplicaciones farmacéuticas. El óxido de zinc se puede utilizar principalmente como pomada o polvo antiséptico debido a que cierra los poros de la piel protegiéndola de agentes externos que pueden provocar inflamaciones o empeorar heridas.
- Aplicaciones en la industria metalúrgica. Este compuesto químico, gracias a su solubilidad en el alcohol y en los ácidos, es indispensable para la fabricación de espejos y monedas, además de poseer características que permiten que pueda ser mezclado para la formación de aleaciones con otros metales. También se puede utilizar para la producción de componentes electrónicos y para el recubrimiento de piezas de acero que son propensas a la oxidación.
- Aplicaciones en la industria cosmética. El óxido de zinc se puede utilizar como capa protectora en la piel evitando la picazón y el ardor. Igualmente actúa como agente desodorante ya que elimina los malos olores y las bacterias causantes de la sudoración. Funciona como protector solar y como componente regenerativo de la piel.
- Aplicaciones dentales. El óxido de zinc es de gran ventaja en diversos campos vinculados al bienestar humano, por ejemplo, en casos de la salud bucal este elemento químico se puede utilizar en la elaboración de cementos útiles en la reparación de piezas dentales. Si se combina el óxido de zinc con el eugenol se llega a producir un cemento adhesivo el cual no es rechazado por el organismo y que puede colocarse sobre la parte interna y blanda del diente con el fin de cubrir las perforaciones generadas en endodoncias.
- Aplicaciones en la industria de fabricación de vidrios. El óxido de zinc se adhiere a muchas formulas de vidrio con el fin de bajar el coeficiente de expansión termal, incrementando el brillo y lustre, y mejora la resistencia a los químicos y al calor.
- Aplicaciones en la industria optoelectrónica. El óxido de zinc posee propiedades ópticas excelentes en el ultravioleta. Podría sustituir a diodos láser emisores de luz (LED) visible, como el arseniuro de galio y obtener nanoláseres en el ultravioleta (longitud de onda corta). Otra aplicación en el campo de la optoelectrónica es el uso del óxido de zinc como láseres ultravioletas que son

capaces de mejorar la densidad de grabación, y podría reemplazar a los diodos láser de color azul utilizados actualmente en HD-DVD y BlueRay.

- Aplicaciones en la industria de la salud. En cuanto a su aplicación como biosensor, se ha demostrado que el ZnO puede emplearse para detectar el colesterol. Estos biosensores tienen alta sensibilidad y muy buen límite de detección, se han obtenido con distintas estructuras, pero los que poseen una estructura en forma de flor con forma hexagonal han demostrado mayor sensibilidad.
- Aplicaciones en la industria de la electrónica transparente. El óxido de zinc puede formar parte del desarrollo de semiconductores aptos para fabricar pantallas TFT.
- Aplicaciones diversas. Se han descubierto nanopartículas de óxido de zinc que pueden utilizarse para combatir el crimen, ya que estas nanopartículas permiten obtener huellas digitales excelentes. Así como otras aplicaciones como pigmento en la producción de pinturas, transductores acústicos, varistores, sensores de gas, electrodos transparentes, ventana óptica en células solares,...

Con respecto a los métodos experimentales que se testaron para los **residuos compuestos por fracción metálica y fracción polimérica (lodos de vibrado)** los resultados obtenidos fueron los siguientes:

a) Con el **método térmico por combustión**, se consigue eliminar completamente la fracción polimérica de la muestra, con lo que sólo se dispone de la fracción metálica parcialmente oxidada.

Las muestras obtenidas (Figura 114) se detallan a continuación:



Muestra 1



Muestra 2



Muestra 3



Muestra 4



Muestra 5



Muestra 6

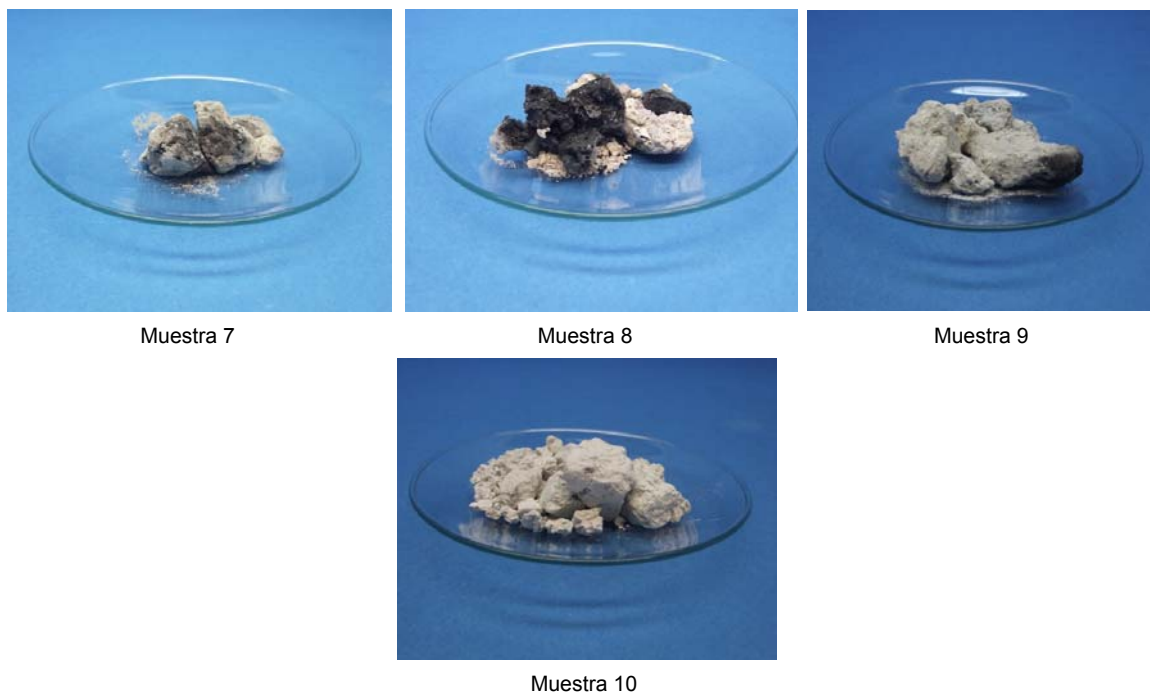


Figura 114. Detalle muestras calcinadas.

En los espectros IR-ATR de las muestras analizadas antes de su introducción en la mufla, se observaba unas bandas de absorción, tal y como se indica en el apartado “IV.2.1 Espectroscopía Infrarroja”, que se asignaba a compuestos de urea-formaldehído ó estirénicos, indicando que la fracción polimérica correspondía a resinas de tipo urea-formaldehído ó éster dependiendo de la muestra. Tras el calentamiento en mufla a 600 °C, dicha banda desaparece quedando únicamente las bandas de absorción correspondiente a los compuestos metálicos que contiene el material.

Éste método se incluye dentro del apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”, ya que se presta a realizar más experimentación (caracterización de cenizas, evaluar grado de oxidación metálica, optimizar el proceso de combustión para mejorar la calidad de la ceniza (T, tiempo de reacción,...)).

Las espectros IR-ATR obtenidos se detallan a continuación (Figura 115, Figura 116, Figura 117, Figura 118, Figura 119, Figura 120, Figura 121, Figura 122, Figura 123 y Figura 124), en donde se aprecia que ya no aparecen las bandas de absorción que indicaba la presencia de los compuestos poliméricos (urea-formaldehído o poliéster):

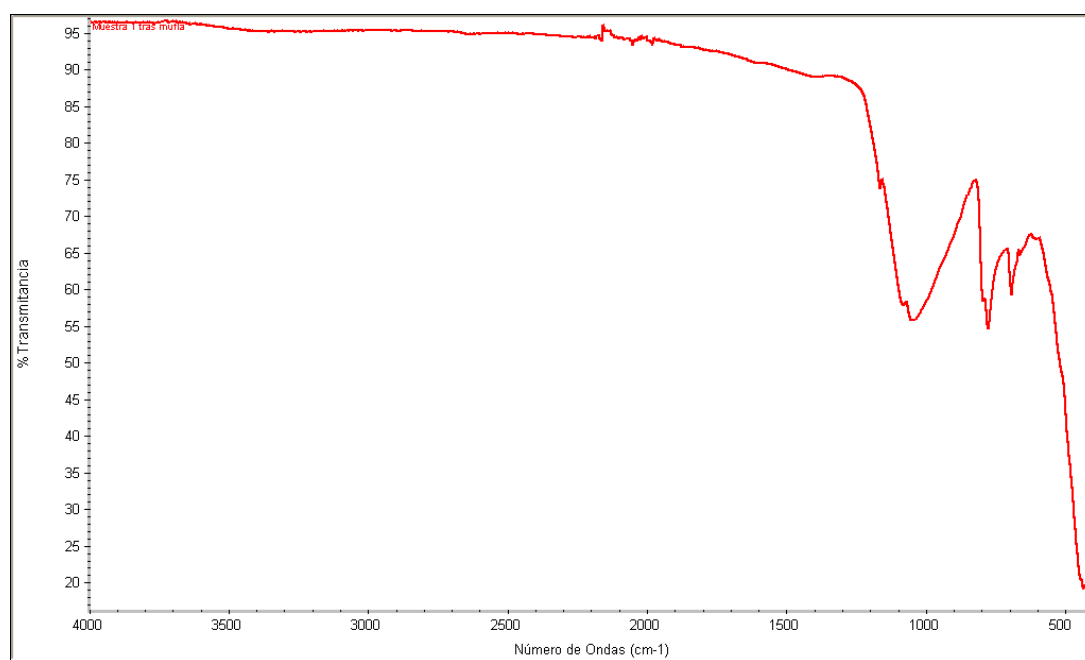


Figura 115. Espectro FTIR: Muestra 1 calcinada.

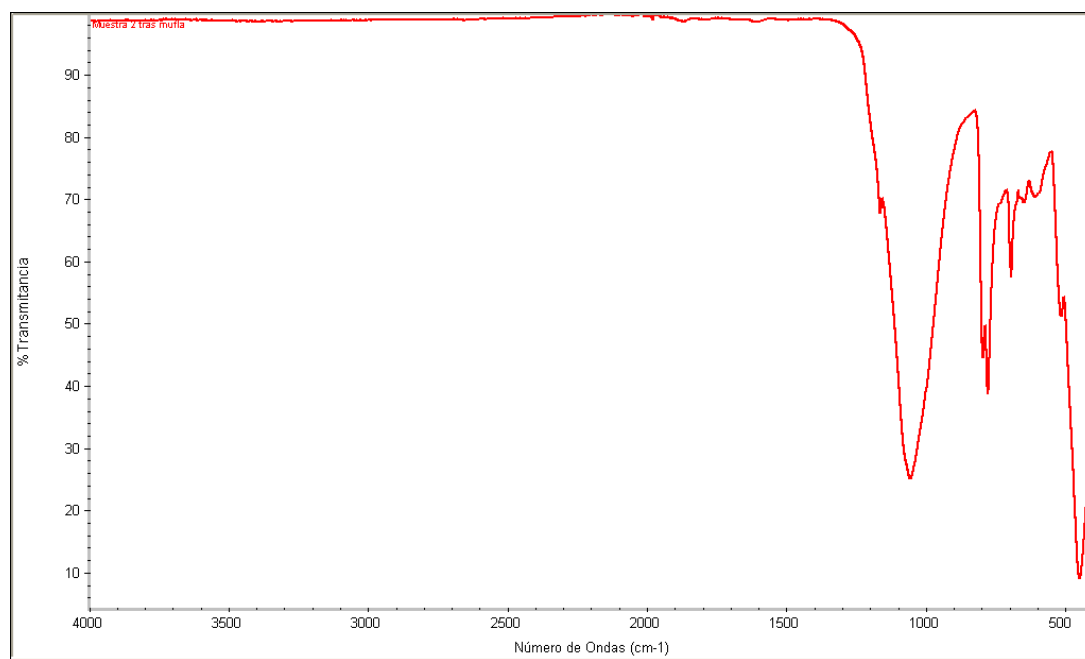


Figura 116. Espectro FTIR: Muestra 2 calcinada.

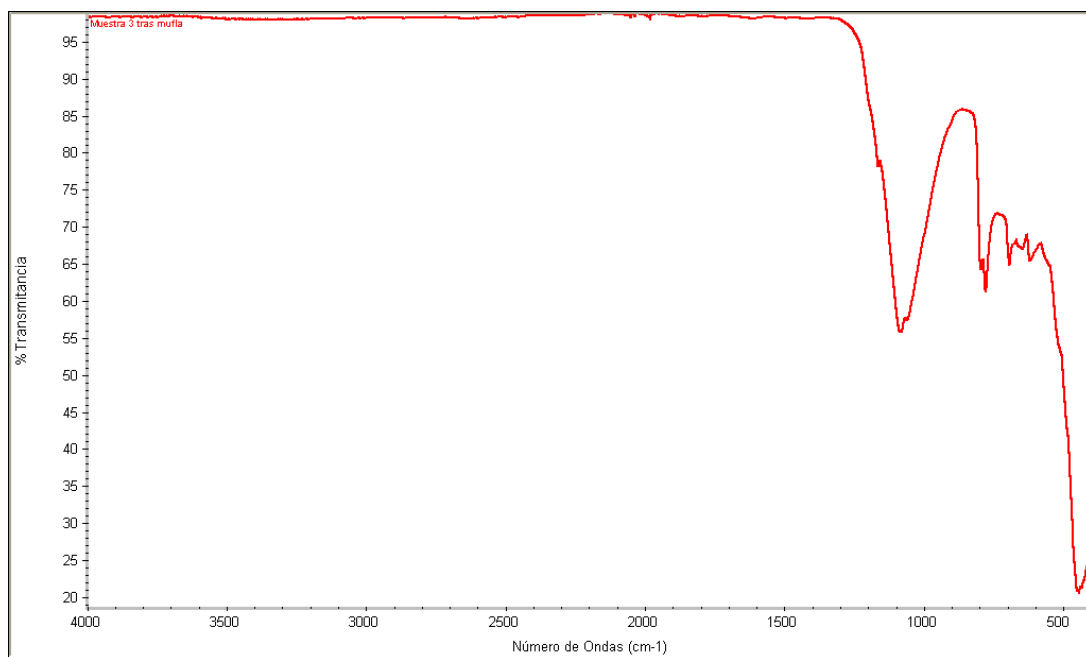


Figura 117. Espectro FTIR: Muestra 3 calcinada.

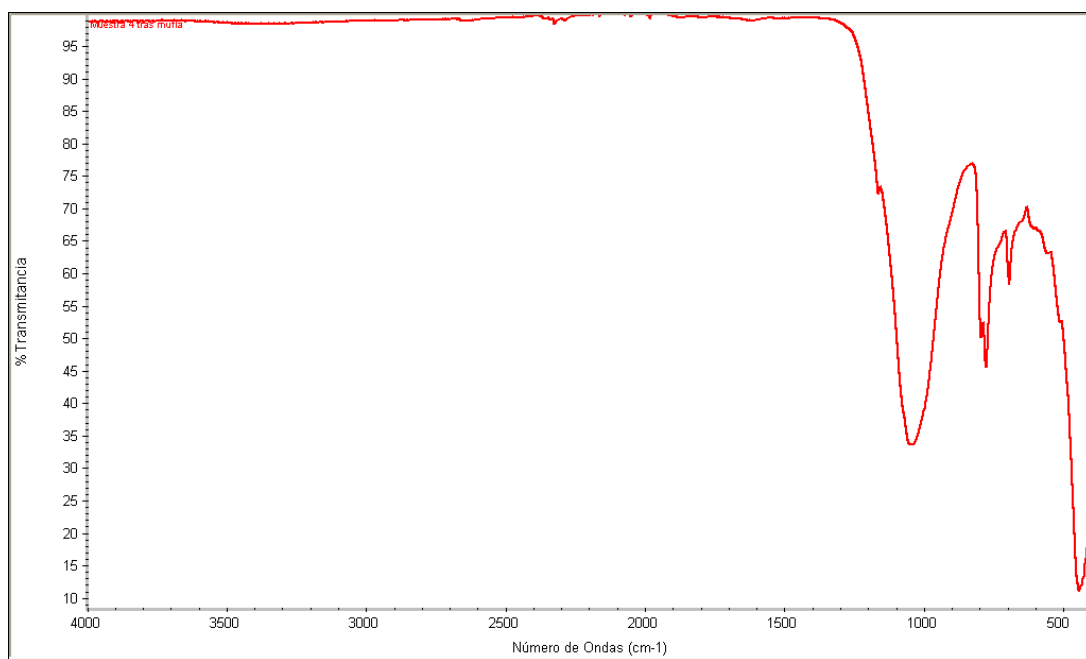


Figura 118. Espectro FTIR: Muestra 4 calcinada.

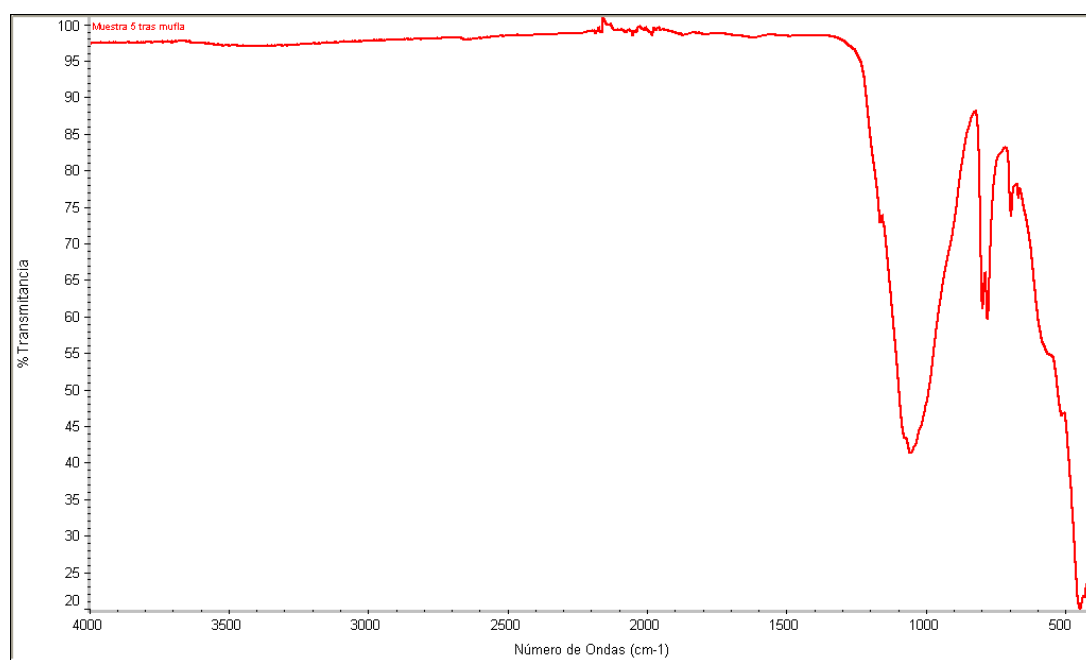


Figura 119. Espectro FTIR: Muestra 5 calcinada.



Figura 120. Espectro FTIR: Muestra 6 calcinada.

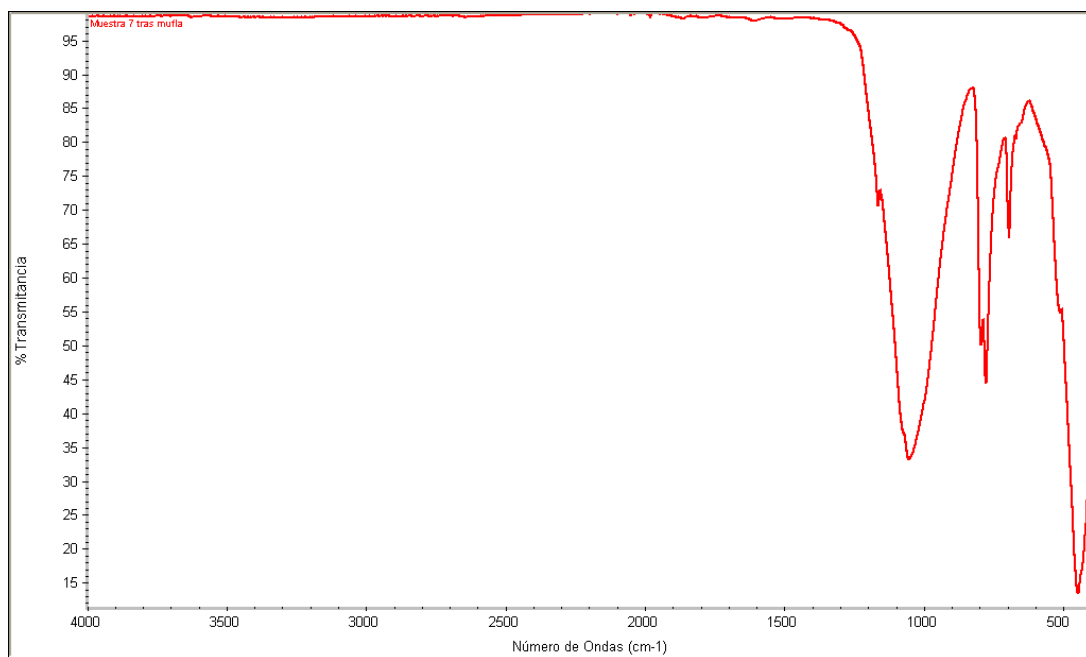


Figura 121. Espectro FTIR: Muestra 7 calcinada.



Figura 122. Espectro FTIR: Muestra 8 calcinada.

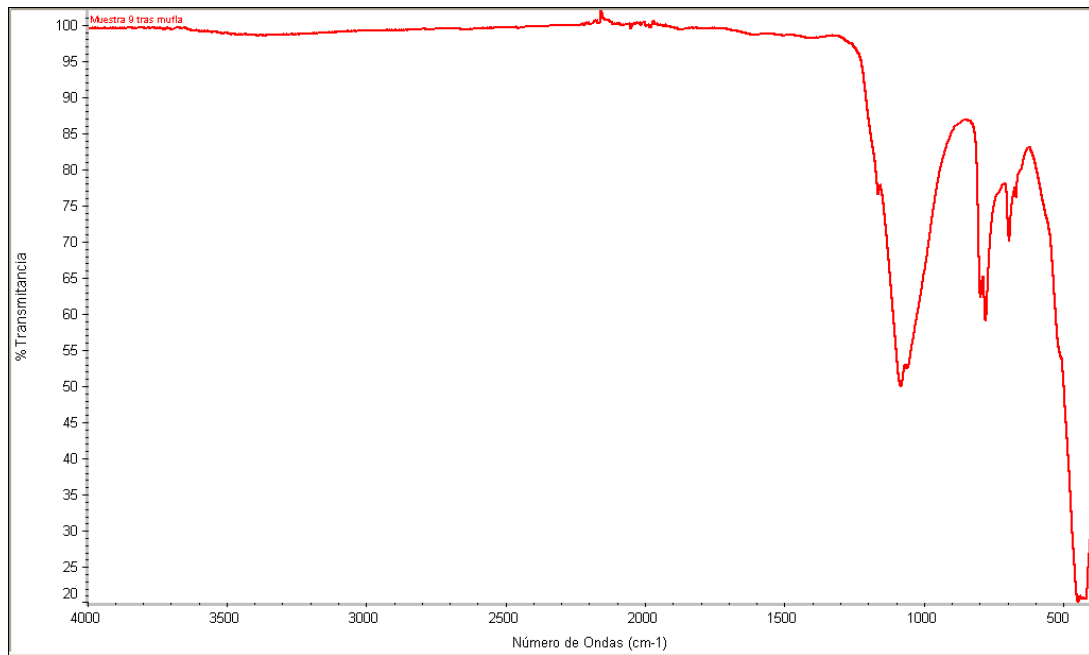


Figura 123. Espectro FTIR: Muestra 9 calcinada.

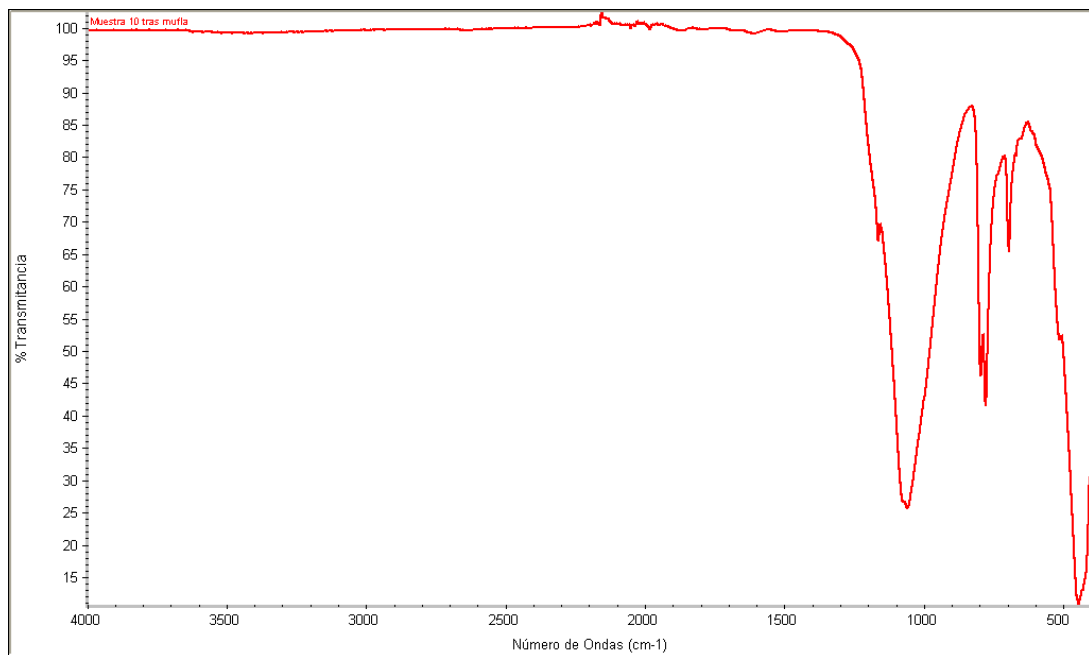


Figura 124. Espectro FTIR: Muestra 10 calcinada.

b) Método de pirólisis. Los resultados obtenidos mediante la Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas (TG-EM) muestran que los gases presentes son principalmente CO, CO₂, etileno entre otros hidrocarburos ligeros. Con lo que las cenizas que no han podido ser caracterizadas indican que el total de su composición

es metálica, sin apenas oxidación. Éste método se incluye dentro del apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”, ya que se presta a realizar más experimentación (caracterización de cenizas, evaluar grado de oxidación metálica, optimizar el proceso de pirólisis para mejorar la calidad de la ceniza (T, tiempo de reacción,...)).

c) Método electroquímico. De la experimentación realizada se concluye que es posible obtener zinc metálico mediante procesos hidrometalúrgicos a partir de del residuo conocido como “Iodos de vibrado”.

De los resultados de la Tabla IV.26 se puede concluir que la etapa de lixiviado es muy mejorable ya que con los parámetros estudiados no se consigue lixiviar gran cantidad del zinc presente en el residuo. Éste método se incluye dentro del apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”, ya que se presta a realizar más experimentación.

Tabla IV.26. Resultados caracterización de la etapa de lixiviación.

| Elemento | S/L = 25 | | | | S/L = 40 | |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Muestra 4 | | Muestra 9 | | | |
| | Sólido (mg/kg) | Líquido (mg/l) | Sólido (mg/kg) | Líquido (mg/l) | Sólido (mg/kg) | Líquido (mg/l) |
| Cu | 1043 | 242 | 492 | 15 | 520 | 17 |
| Zn | 20400 | 1034 | 59890 | 142 | 60530 | 155 |
| Al | 8819 | 9 | 10310 | 33 | 8855 | 60 |
| Fe | 1136 | 4 | 505 | 24 | 473 | 29 |
| Mg | 261 | 9 | 473 | 25 | 467 | 33 |

De los resultados que muestra la Tabla IV.27 se puede concluir que prácticamente todo el zinc inicialmente contenido en la lejía se deposita sobre el cátodo. Para mejorar ese rendimiento de deposición sería necesario realizar un estudio en profundidad de cada uno de los parámetros que influyen en el proceso con el fin de encontrar los valores óptimos. Así mismo sería necesaria una etapa de purificación para conseguir zinc metálico de elevada pureza. Éste método se incluye dentro del apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”, ya que se presta a realizar más experimentación.

Tabla IV.27. Resultados electrodeposición.

| Elemento | MUESTRA 9 (S/L = 40) | |
|-----------|----------------------|-----------------------------|
| | Lixiviado (líquido) | Electrodeposición (líquido) |
| Cu (mg/l) | 17 | < 1 |
| Zn (mg/l) | 155 | 2 |
| Al (mg/l) | 60 | 1 |
| Fe (mg/l) | 29 | < 1 |
| Mg (mg/l) | 33 | < 1 |

Como se ha estado viendo, los lodos de vibrado presentan una gran dificultad que impiden demostrar la existencia de alguna técnica/tecnología que resulte viable y eficiente en su valorización, ya que la mezcla fracción polimérica y fracción metálica lo dificulta notablemente por su naturaleza. Es por ello que se hacía necesario testar algunas tecnologías adicionales que permitiesen una separación física de las partículas, como la densimetría o las “corrientes magnéticas de Eddy o de Foucoul” [48-51, 53, 54].

En ambos casos, se facilitaron muestras de lodos de vibrado a empresas punteras dedicadas a la fabricación de todo tipo de equipamiento industrial, para que testasen el funcionamiento de una “mesa densimétrica” y un equipo electromagnético con “corrientes de Eddy”, con un resultado negativo debido al pequeño tamaño de partícula de los lodos de vibrado.

Con estos resultados, se procedió a la experimentación de los “lodos de vibrado” sin una separación física de ambas fracciones (combustión, pirólisis y electrodeposición) con los resultados descritos anteriormente.

No obstante con la combustión a 600°C se consiguió eliminar toda la fracción polimérica, dejando únicamente la fracción metálica para seguir experimentando, tal y como se puede apreciar en los IR realizados a la muestra 1 (Figura 86a) antes y después de dicha combustión (Figura 125).

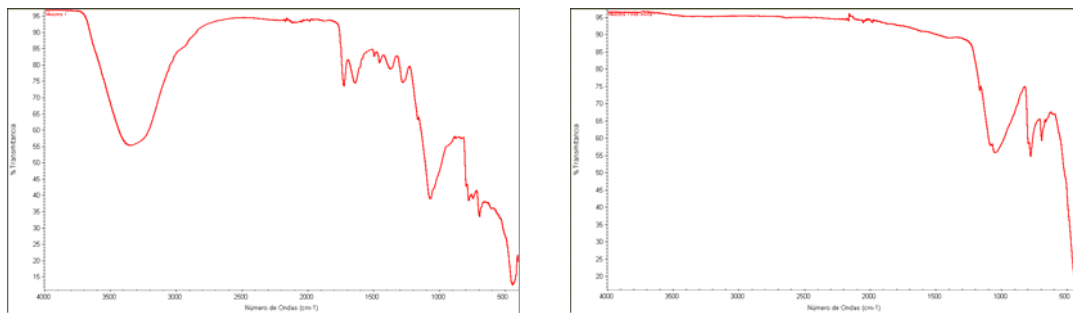


Figura 125. Detalle IR antes y después de la combustión de la muestra 1.

Con respecto a la pirólisis, está permitía recuperar parte de la fracción polimérica, debido a su descomposición térmica, lo cual permitiría realizar una valoración de su reciclabilidad si se ampliase esta vía de investigación, tal y como se ha descrito en el apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”. Se ha podido evidenciar la recuperación de especies monoméricas que puede ser reutilizadas en las formulación de nuevos polímeros.

Con la electrodeposición se consiguió recuperar zinc metálico al depositarse sobre un electrodo, con un rendimiento de recuperación cercano al 100%. Aunque los resultados obtenidos han sido buenos, la etapa de lixiviación es mejorable, pudiendo incrementarse aun más la cantidad de metal electrodepositado.

Finalmente mencionar que respecto a la fracción polimérica (urea-formaldehído o poliéster) presente en los residuos de “lodos de vibrado”, en el caso de separarse físicamente de la fracción metálica, sus aplicaciones podrían ser las siguientes:

- Como combustible alternativo. Teniendo en cuenta que las resinas de urea formaldehído, han de ser refinadas para eliminar el nitrógeno, que es el responsable de la generación de los contaminantes durante la combustión.
- En el caso de las resinas de urea-formaldehído se puede valorizar en la fabricación de madera aglomerada.
- Se pueden introducir como cargas de polímeros. Por ejemplo se pueden preparar y caracterizar materiales composites preparados mediante el moldeo por compresión de mezclas de polvo de Zn y urea-formaldehído embebidos en un polvo de celulosa. Esta preparación permite obtener un material con una dureza casi constante aunque aumente la concentración del metal. La conductividad eléctrica de este composite es inferior a 10-11 S/cm a menos que el contenido en el metal alcance el umbral de percolación a una fracción de volumen de 19 %, a partir de la cual, la conductividad se incrementa notoriamente. Otro ejemplo puede ser el utilizar la resina de urea-formaldehído como carga, en los que se emplea polietileno de alta densidad como matriz. El contenido en la resina llegó a ser del 23 %. Como compatibilizantes se emplearon un ionómero y un copolímero de etileno y ácido acrílico.

Con lo que se puede concluir que existen dos tipologías de mecanismos para su aprovechamiento: valorización energética y/o valorización material.

VALORIZACIÓN ENERGÉTICA:

La fracción polimérica, puede utilizarse como materia prima en otras aplicaciones como combustible alternativo (CDR) de terceras industrias como por ejemplo: la cementera, para alimentar los hornos de fabricación de clinker, las industrias transformación de poliestireno expandido para la obtención de vapor de agua o las industrias de fabricación de planchas de cartón con la misma finalidad que la anterior, o sea obtener vapor de agua en sus calderas alimentadas con este CDR.

VALORIZACIÓN MATERIAL:

El aprovechamiento de los recursos contenidos en la fracción poliméricas puede llevarse a cabo a través de dos vías: reciclaje físico-químico o reciclaje químico. Aunque se hace mención expresa a la urea-formaldehído, estas aplicaciones serían extensibles al poliéster

Reciclado físico-químico.

El principal problema que se plantea en la combustión, es la emisión de gases que contienen compuestos nitrogenados peligrosos debido a la presencia de la resina de urea-formaldehído en el residuo (Figura 126).

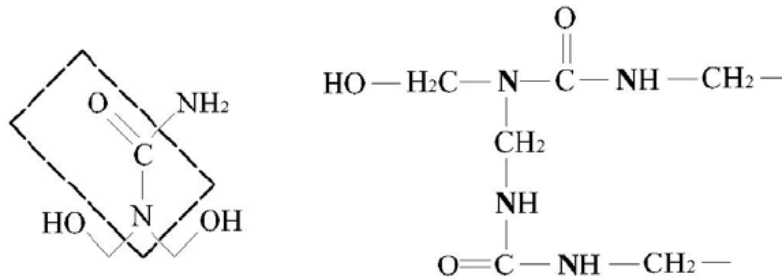


Figura 126. Típicos enlaces en la resina de UF.

Por lo tanto, los residuos que contienen resinas de urea formaldehído, han de ser refinadas para eliminar el nitrógeno, que es el responsable de la generación de los contaminantes durante la combustión [60]. Es posible encontrar algunos estudios en los que se analiza la evolución de los residuos generados en función de la temperatura alcanzada. Así pues, a baja temperatura (523-573° K), se observa la aparición de CO, CO₂ y NH₃ con patrones claramente definidos [3].

Otros estudios han tratado de valorizar un residuo conteniendo resina de urea formaldehído en madera aglomerado [2]. El primer paso del proceso es conocido como purificación, el cual consiste en una pirolisis a baja temperatura (250-300 °C). El segundo paso es una reducción-gasificación del residuo carbonoso mediante ataque termomecánico en CO₂ o vapor de agua para obtener gases CO/H₂. Los productos como CO, CO₂, CH₄, NH₃ y HNCO son los habituales [5]. De este estudio se desprende que la cantidad de nitrógeno eliminada no está influenciada por la temperatura.

La bibliografía [4] también menciona que el 90 % del peso de la resina se pierde a 950 °C. La fracción de entre 195 °C y 430 °C hace que se pierda el 74 % del peso. La caracterización de los gases emitidos coincide con los trabajos anteriores, pero lo más interesante es que se emite ácido isocianico a baja temperatura y el ácido hidrocianico se emite a temperaturas elevadas.

Tal y como se ha comentado, no ha sido posible encontrar bibliografía acerca de la recuperación de las resinas de urea-formaldehído a partir de residuos de lodos de vibrado de piezas de zámak. Realmente no es sencillo puesto que al tratarse de un material termoestable, la resistencia que presenta a los disolventes de carácter orgánico es muy elevada. Además, como

características generales no son resistentes a álcalis y ácidos fuertes así como al agua hirviendo, lo que imposibilita la separación de la parte inorgánica del residuo de zámak. Sin embargo, sí podría ser posible emplear la mezcla completa para su incorporación a un polímero, tal y como fue estudiado por Pinto y colaboradores [61]. El trabajo se centra en la preparación y caracterización de materiales composites preparados mediante el moldeo por compresión de mezclas de polvo de Zn y urea-formaldehído embebidos en un polvo de celulosa. Lo interesante del estudio radica en que la dureza del material permanece casi constante aunque aumente la concentración del metal. La conductividad eléctrica de este composite es inferior a 10^{-11} S/cm a menos que el contenido en el metal alcance el umbral de percolación a una fracción de volumen de 19 %, a partir de la cual, la conductividad se incrementa notoriamente.

Este mismo concepto, usar la resina de urea-formamida como carga ya se ha utilizado en otros trabajos [1], en los que se emplea polietileno de alta densidad como matriz. El contenido en la resina llegó a ser del 23 %. Como compatibilizantes se emplearon un ionómero y un copolímero de etileno y ácido acrílico.

Reciclado químico.

Las resinas de poliéster insaturado y urea-formaldehído son resinas termoestables que no reblandecen ni fluyen por mucho que se aumente la temperatura, por tanto sufren modificaciones irreversibles por el calor y no pueden fundirse de nuevo [62]. Por lo tanto, para recuperar este tipo de resinas, se precisa realizar un reciclado químico.

El reciclado químico se basa en degradar los materiales plásticos, mediante calor o con catalizadores, hasta tal punto que se rompan las macromoléculas y queden solamente moléculas sencillas (monómeros), a partir de las cuales se podría conseguir otros tipos de plásticos o combustibles.

Algunos métodos de reciclado químico ofrecen la ventaja de no tener que separar tipos de resinas plásticas, es decir, que pueden tomar residuos plásticos mixtos reduciendo de esta manera los costos de recolección y clasificación, dando origen a productos finales de muy buena calidad.

La ruta química de reciclado con catalizadores es la solvólisis o descomposición química, la cual se puede realizar por diferentes vías: metanólisis, glicólisis, hidrólisis y aminólisis. La solvólisis, o descomposición química, ruta más desarrollada industrialmente que la térmica, es aplicable solamente a polímeros de condensación (poliésteres, nylon y poliuretanos), los cuales tienen grupos funcionales unidos por enlaces débiles que son

susceptibles de disociación por ataque con determinados agentes químicos. Según el agente utilizado, las vías de tratamiento son: metanólisis, glicólisis e hidrólisis. Es de destacar que los procesos de metanólisis (con metanol) y glicólisis (con etilenglicol) eliminan impurezas de los plásticos y los compuestos obtenidos se pueden dedicar a la fabricación de artículos con restricciones de calidad como los de envasado de alimentos.

El método termolítico de descomposición es necesario para la rotura de las cadenas de los polímeros de adición como los vinílicos, acrílicos fluoroplásticos y poliolefinas. Este método tiene mayor diversidad y flexibilidad que la solvólisis en tanto que comprende tratamientos a altas temperaturas como la pirólisis y gasificación, u otros procesos que son habituales en refinería, generalmente con intervención de catalizadores sólidos. A continuación se detallan un poco más:

- **Pirólisis:**

Se utiliza para materiales plásticos como el PP y PS, pero también para mezclas de plásticos difíciles de separar. Mediante la pirólisis se produce la descomposición térmica, en atmósfera inerte, de las moléculas que conforman los materiales plásticos en tres fracciones: gas, sólido y líquido, que servirán de combustible y de productos químicos. En la última década se ha impuesto la opinión de que la termólisis por degradación térmica de los plásticos es la tecnología más interesante para el desarrollo de un proceso a gran escala, y en el que se traten conjuntamente plásticos de diferente naturaleza sin forzar un elevado rendimiento en la separación selectiva de las materias primas. Además un proceso de craqueo, bien térmico o catalítico puede integrarse en la operación de una refinería con el consiguiente ahorro de inmovilizado.

La estrategia perseguida en la pirólisis térmica es la optimización del proceso para conseguir los productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno, y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos: benceno, tolueno, xilenos. Los elevados requerimientos energéticos de la pirólisis, debido a la baja capacidad calorífica de los materiales plásticos y a la necesidad de calentar el nitrógeno, llevan a la necesidad de la combustión parcial de los plásticos, de forma que la pirólisis se puede mantener autotérmicamente en el intervalo 600-800 °C. La gasificación y la pirólisis no necesitan integrarse en una refinería o complejo petroquímico, lo que tiene como contrapartida a la no disponibilidad de la tecnología de las refinerías, la ventaja de poder establecer unidades en lugares estratégicos respecto a la recogida y clasificación de los

plásticos. Estos métodos han sido desarrollados industrialmente en el pasado desde la perspectiva de tratar conjuntamente todos los residuos sólidos urbanos sin separar el plástico y otros materiales de desecho, como neumáticos usados y lodos activados.

○ **Hidrogenación:**

Consiste en la aplicación de energía térmica a los materiales plásticos en presencia de hidrógeno para dar lugar a combustibles líquidos. Es una de las técnicas más estudiadas y bastante desarrollada. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en un petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías y plantas químicas.

○ **Cracking:**

Es un proceso similar al que se produce con el petróleo crudo en las refinerías. Consiste en la ruptura de moléculas mediante el uso de catalizadores, como pueden ser las zeolitas, obteniéndose cadenas de hidrocarburos de diversas longitudes, que se pueden utilizar como combustibles. La utilización de un catalizador persigue la selectividad a productos del máximo interés, bien como combustible o como materias primas de la petroquímica. Podemos clasificar las rutas de trabajo que tienen el craqueo catalítico como etapa:

1. El craqueo catalítico directo de los plásticos, que son fundidos en el mismo reactor.
2. El craqueo catalítico (reformado) en línea del producto gaseoso de pirólisis.
3. El reformado del producto líquido de pirólisis, en un segundo reactor catalítico.
4. El craqueo catalítico de los plásticos disueltos.

Todos estos resultados, permiten definir las conclusiones extraídas en el apartado “V CONCLUSIONES”.

5. Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos

En este punto se llevó a cabo varios estudios de validación en el uso, tanto de uno de los residuos estudiados (lodos de vibrado), como del principal subproducto obtenido (óxido de zinc – conocido como “ZnO MUESTRA” a lo largo de la experimentación).

El primer estudio de validación se realizó para valorar la posible utilización del lodo de vibrado como carga en la formulación de polietileno de baja densidad (LDPE), sin haberle realizado ningún tipo de tratamiento de valorización previo al lodo. Y por otra parte se estudió la influencia del ZnO obtenido (conocido como “ZnO MUESTRA” a lo largo de la experimentación) en varias aplicaciones industriales dentro del sector cerámico, como son la síntesis de fritas y la síntesis de colorantes.

Los resultados de estas validaciones se describen a continuación.

5.1. Aplicaciones sector plástico: formulación de polietileno de baja densidad

En esta parte del estudio se utilizaron varias muestras de lodos de vibrado recogidas según lo indicado en el apartado “III.3.2 *Recogida de muestras y caracterización de residuos*” (una muestra con restos de moletas de urea-formaldehído que corresponde a la muestra 8 (Figura 86h) y otra con restos de moletas de poliéster que corresponde a la muestra 3 (Figura 86c).

Se estudió el comportamiento (*mecánico, térmico y colorimétrico*) que tiene el LDPE al añadirle como cargas, distintas concentraciones (0%, 5%, 10%, 20% y 30%) de las muestras de lodos de vibrado, comentadas en el párrafo anterior.

A continuación se muestran por separado los resultados obtenidos para cada una de las muestras de lodos de vibrado estudiados.

5.1.1. Lodo de vibrado con restos de moletas de urea-formaldehído como carga

Como se ha comentado anteriormente, se prepararon 5 matrices que se utilizaron al hacer las mezclas y que van desde el LDPE sin carga, hasta el LDPE con varias cargas de lodo de vibrado (5, 10, 20 y 30%, % en peso), tal y como se detalla en el apartado “III.3.5 Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos”. Este lodo corresponde a la muestra 8 (Figura 86h).

Con dichas mezclas se obtuvo la grana por extrusión a una temperatura de 165 °C, para posteriormente inyectar 5 probetas para cada uno de los ensayos mecánicos. La temperatura de inyección fue de 165 °C.

COMPORTAMIENTO MECÁNICO

En el **ensayo de tracción** se obtuvieron los siguientes resultados:

- a) las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen un módulo elástico de 86'89 MPa, una resistencia máxima de 8'77 MPa y un alargamiento a la rotura del 24'32%, tal y como se indica en la Tabla IV.28.

Tabla IV.28. Resultados ensayo tracción LDPE sin carga.

| LDPE | | | |
|-----------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 88'44 | 8'76 | 25'00 |
| 2 | 84'68 | 8'75 | 24'32 |
| 3 | 86'46 | 8'76 | 25'00 |
| 4 | 88'23 | 8'77 | 22'97 |
| 5 | 86'66 | 8'82 | 24'32 |
| Promedio | 86'89 | 8'77 | 24'32 |
| Desv. | 1'53 | 0'03 | 0'83 |

- b) las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 86'4 MPa, una resistencia máxima de 8'5 MPa y un alargamiento a la rotura del 14'5%, tal y como se indica en la Tabla IV.29.

Tabla IV.29. Resultados ensayo tracción LDPE con 5% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (5%) | | | |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 93'47 | 8'54 | 12'16 |
| 2 | 87'61 | 8'43 | 14'19 |
| 3 | 81'87 | 8'46 | 17'57 |
| 4 | 83'93 | 8'56 | 14'19 |
| 5 | 85'17 | 8'49 | 14'19 |
| Promedio | 86'41 | 8'50 | 14'46 |
| Desv. | 4'46 | 0'05 | 1'95 |

- c) las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 110'99 MPa, una resistencia máxima de 8'49 MPa y un alargamiento a la rotura del 10'11%, tal y como se indica en la Tabla IV.30.

Tabla IV.30. Resultados ensayo tracción LDPE con 10% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (10%) | | | |
|------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 114'31 | 8'48 | 9'46 |
| 2 | 114'23 | 8'47 | 10'14 |
| 3 | 112'12 | 8'55 | 10'14 |
| 4 | 110'17 | 8'44 | 10'35 |
| 5 | 104'10 | 8'49 | 10'47 |
| Promedio | 110'99 | 8'49 | 10'11 |
| Desv. | 4'21 | 0'04 | 0'39 |

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 132'53 MPa, una resistencia máxima de 8'35 MPa y un alargamiento a la rotura del 4'12%, tal y como se indica en la Tabla IV.31.

Tabla IV.31. Resultados ensayo tracción LDPE con 20% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (20%) | | | |
|------------------------|-----------------------|------------------------|------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 130'92 | 8'20 | 4'05 |
| 2 | 132'05 | 8'46 | 4'05 |
| 3 | 130'98 | 8'26 | 4'05 |
| 4 | 130'89 | 8'41 | 4'73 |
| 5 | 137'80 | 8'42 | 3'72 |

| | | | |
|-----------------|---------------|-------------|-------------|
| Promedio | 132'53 | 8'35 | 4'12 |
| Desv. | 2'99 | 0'11 | 0'37 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 167'79 MPa, una resistencia máxima de 8'92 MPa y un alargamiento a la rotura del 2'03%, tal y como se indica en la Tabla IV.32.

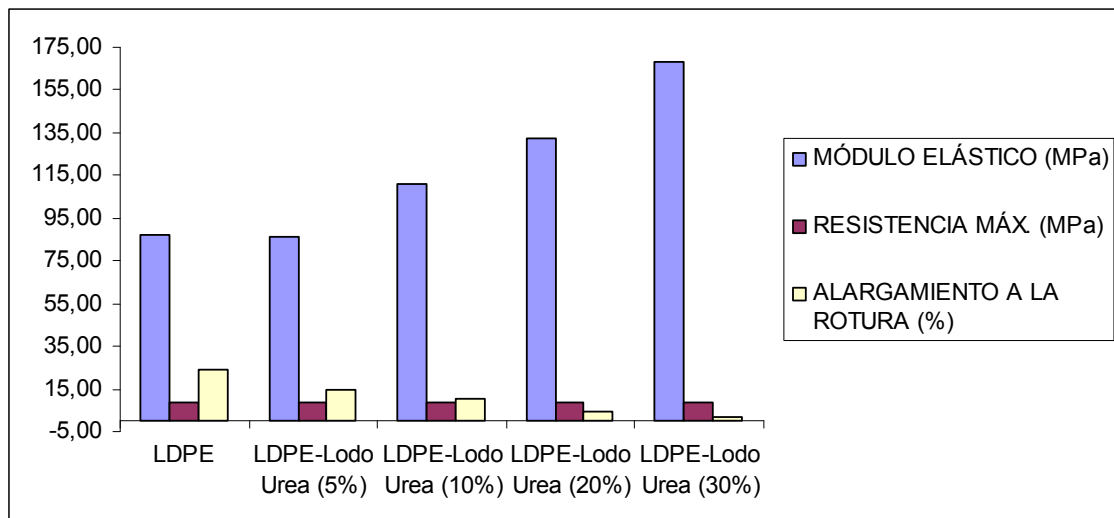
Tabla IV.32. Resultados ensayo tracción LDPE con 30% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (30%) | | | |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 164'32 | 8'91 | 2'03 |
| 2 | 172'31 | 9'13 | 2'03 |
| 3 | 165'74 | 8'75 | 2'03 |
| 4 | 167'99 | 8'79 | 2'03 |
| 5 | 168'58 | 9'01 | 2'03 |
| Promedio | 167'79 | 8'92 | 2'03 |
| Desv. | 3'06 | 0'16 | 0'00 |

- f) Tal y como se indica en la Tabla IV.33 y en la Figura 127, se puede apreciar que en la tracción el módulo elástico a bajas concentraciones de carga de lodo con urea se mantiene prácticamente constante (de 86'89MPa de LDPE sin carga a 86'41 MPa de LDPE con carga del 5%). Sin embargo al incrementar el % de carga de lodo con urea éste se incrementa (110'99MPa de LDPE con carga del 10%, 132'53MPa de LDPE con carga del 20%, 167'79MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que se requiera de mayor tensión para deformar el material, o sea, lo hace más rígido y esto es debido a las cargas minerales que aporta el lodo. Con respecto a la resistencia máxima, ésta se mantiene prácticamente constante, con apenas una variación del 4'8%, al incrementar el % de carga (de 8'77MPa de LDPE sin carga a 8'50 MPa de LDPE con carga del 5%, a 8'49 MPa de LDPE con carga del 10%, a 8'35 MPa de LDPE con carga del 20%, a 8'92 MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga no provoca una modificación en el comportamiento elástico del material. Por último y con respecto al alargamiento a la rotura, se aprecia que sigue una tendencia descendente al incrementar la dosis de carga de lodo con urea (de 24'32% de LDPE sin carga a 14'46% de LDPE con carga del 5%, a 10'11% de LDPE con carga del 10%, a 4'12% de LDPE con carga del 20%, a 2'03% de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga hace que el material sea menos dúctil, es decir, que tenga menor deformación relativa hasta su rotura.

Tabla IV.33. Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con urea.

| MUESTRAS | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
|----------------------|-----------------------|------------------------|-------|
| LDPE | 86'89 | 8'77 | 24'32 |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 86'41 | 8'50 | 14'46 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 110'99 | 8'49 | 10'11 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 132'53 | 8'35 | 4'12 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 167'79 | 8'92 | 2'03 |

**Figura 127.** Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con urea.

En el **ensayo de flexión** se obtuvieron los siguientes resultados:

- las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen un módulo elástico de 177'62 MPa y una resistencia máxima de 9'38 MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.34.

Tabla IV.34. Resultados ensayo flexión LDPE sin carga.

| LDPE | | |
|-----------------|-----------------------|------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 136'50 | 9'40 |
| 2 | 191'42 | 9'40 |
| 3 | 138'29 | 9'40 |
| 4 | 194'31 | 9'30 |
| 5 | 227'60 | 9'40 |
| Promedio | 177'62 | 9'38 |
| Desv. | 39'38 | 0'04 |

- b) las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 190'01 MPa y una resistencia máxima de 9'74 MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.35.

Tabla IV.35. Resultados ensayo flexión LDPE con 5% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (5%) | | |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 152'02 | 9'30 |
| 2 | 164'98 | 9'90 |
| 3 | 204'40 | 9'70 |
| 4 | 222'89 | 9'90 |
| 5 | 205'77 | 9'90 |
| Promedio | 190'01 | 9'74 |
| Desv. | 30'03 | 0'26 |

- c) las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 233'14 MPa y una resistencia máxima de 10'64 MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.36.

Tabla IV.36. Resultados ensayo flexión LDPE con 10% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (10%) | | |
|------------------------|-----------------------|------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 273'54 | 10'60 |
| 2 | 227'83 | 10'60 |
| 3 | 244'94 | 10'70 |
| 4 | 198'00 | 10'60 |
| 5 | 221'38 | 10'70 |
| Promedio | 233'14 | 10'64 |
| Desv. | 28'16 | 0'05 |

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 281'56 MPa y una resistencia máxima de 12'06 MPa, tal y como se indica en la en la Tabla IV.37.

Tabla IV.37. Resultados ensayo flexión LDPE con 20% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (20%) | | |
|------------------------|-----------------------|------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 276'23 | 12'00 |
| 2 | 263'23 | 12'00 |
| 3 | 289'27 | 12'10 |
| 4 | 317'43 | 12'00 |
| 5 | 261'63 | 12'20 |

| | | |
|-----------------|---------------|--------------|
| Promedio | 281'56 | 12'06 |
| Desv. | 22'95 | 0'09 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 363'31 MPa y una resistencia máxima de 13'92 MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.38.

Tabla IV.38. Resultados ensayo flexión LDPE con 30% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (30%) | | |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 334'01 | 13'90 |
| 2 | 350'46 | 14'00 |
| 3 | 405'26 | 13'90 |
| 4 | 342'52 | 14'00 |
| 5 | 384'31 | 13'80 |
| Promedio | 363'31 | 13'92 |
| Desv. | 30'24 | 0'08 |

- f) Tal y como se indica en la Tabla IV.39, se puede apreciar que en la flexión el módulo elástico se incrementa considerablemente (un 105% según la Figura 128) a medida que aumentamos la carga de lodo con urea (de 177'62MPa de LDPE sin carga a 190'01 MPa de LDPE con carga del 5%, a 233'14MPa de LDPE con carga del 10%, a 281'56MPa de LDPE con carga del 20%, a 363'31MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que se requiera de mayor tensión para deformar el material, o sea, lo hace más rígido y esto es debido a las cargas minerales que aporta el lodo. Con respecto a la resistencia máxima se aprecia que aumenta (un 48% según la Figura 129) al incrementar el % de carga (de 9'38MPa de LDPE sin carga a 9'74 MPa de LDPE con carga del 5%, a 10'69 MPa de LDPE con carga del 10%, a 12'06 MPa de LDPE con carga del 20%, a 13'92 MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que el material requiera mayor tensión para romperse, o sea, lo hace más resistente a la rotura por flexión.

Tabla IV.39. Evolución parámetros flexión con diversos % de carga de lodo con urea.

| MUESTRAS | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| LDPE | 177'62 | 9'38 |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 190'01 | 9'74 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 233'14 | 10'64 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 281'56 | 12'06 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 363'31 | 13'92 |

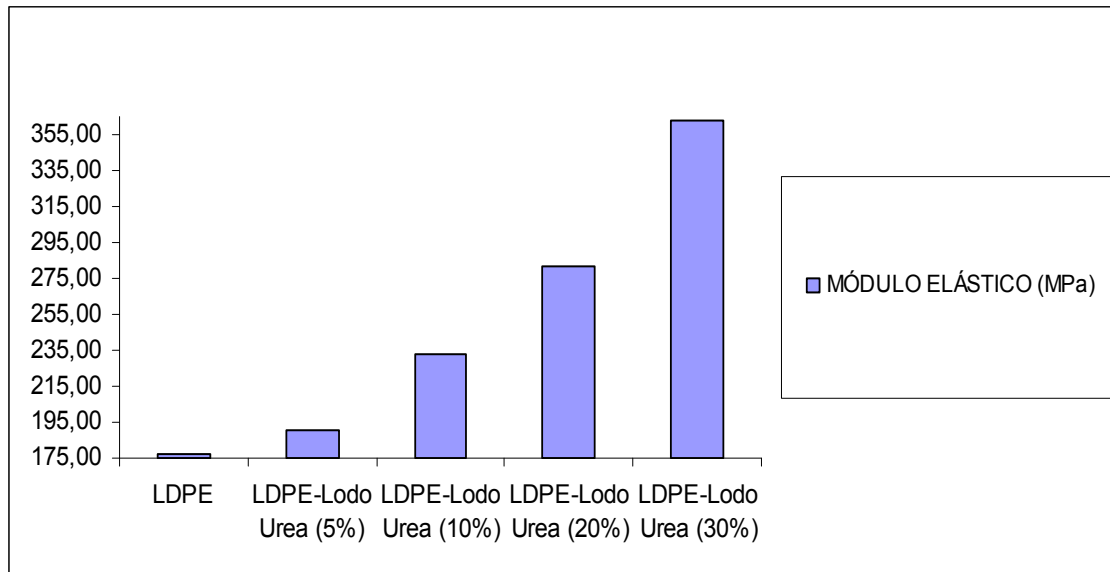


Figura 128. Evolución parámetro módulo elástico de flexión con diversos % de carga de lodo con urea.

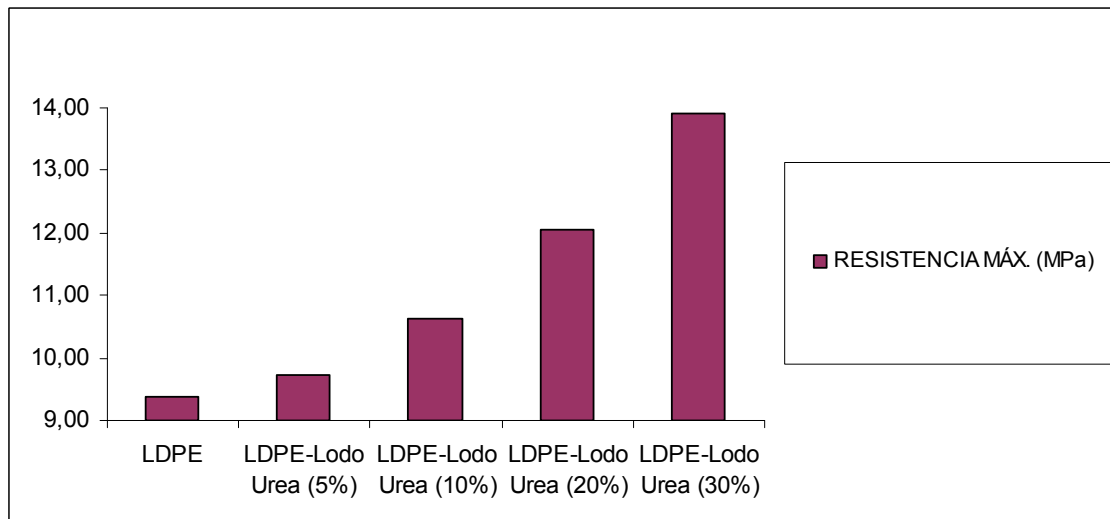


Figura 129. Evolución parámetro resistencia máxima de flexión con diversos % de carga de lodo con urea.

En el **ensayo de impacto (CHARPY)** con entalla, se obtuvieron los siguientes resultados:

- a) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), para las probetas de LDPE sin carga no se puede calcular la resiliencia, ya que este material no llega a romper.
- b) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como

promedio tienen una resiliencia de 11'58 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.40.

Tabla IV.40. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 5% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (5%) | | | |
|-----------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm ²) | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
| 1 | 0'49 | 40 | 12'25 |
| 2 | 0'47 | 40 | 11'75 |
| 3 | 0'43 | 40 | 10'75 |
| Promedio | | | 11'58 |
| Desv. | | | 0'83 |

- c) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen una resiliencia de 11'58 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.41.

Tabla IV.41. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 10% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (10%) | | | |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm ²) | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
| 1 | 0'30 | 40 | 7'50 |
| 2 | 0'28 | 40 | 7'00 |
| 3 | 0'30 | 40 | 7'50 |
| Promedio | | | 7'33 |
| Desv. | | | 0'29 |

- d) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen una resiliencia de 3'92 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.42.

Tabla IV.42. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 20% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (20%) | | | |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm ²) | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
| 1 | 0'15 | 40 | 3'75 |
| 2 | 0'16 | 40 | 4'00 |
| 3 | 0'16 | 40 | 4'00 |
| Promedio | | | 3'92 |
| Desv. | | | 0'14 |

- e) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen una resiliencia de 3'92 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.43.

Tabla IV.43. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 30% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (30%) | | | |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm ²) | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
| 1 | 0'10 | 40 | 2'50 |
| 2 | 0'11 | 40 | 2'75 |
| 3 | 0'11 | 40 | 2'75 |
| Promedio | | | 2'67 |
| Desv. | | | 0'14 |

- f) Tal y como se indica en la Tabla IV.44, se puede apreciar que el material de partida (LDPE sin cargas) no rompe por impacto, sin embargo al añadirle lodo de vibrado como carga si lo hace, y la resiliencia medida del material disminuye considerablemente (un 77% según la Figura 130) al aumentar la carga de lodo de vibrado (de 11'58 KJ/m² de LDPE con carga del 5%, a 7'33 KJ/m² de LDPE con carga del 10%, a 3'92 KJ/m² de LDPE con carga del 20%, a 2'67 KJ/m² de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que se requiera de menor energía en el impacto para romper el material por la entalla, o sea, lo hace más frágil ante el impacto, de modo que corrobora los resultados obtenidos en los ensayos de tracción y de flexión.

Tabla IV.44. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con urea.

| MUESTRAS | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
|----------------------|----------------------------------|
| LDPE | - |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 11'58 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 7'33 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 3'92 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 2'67 |

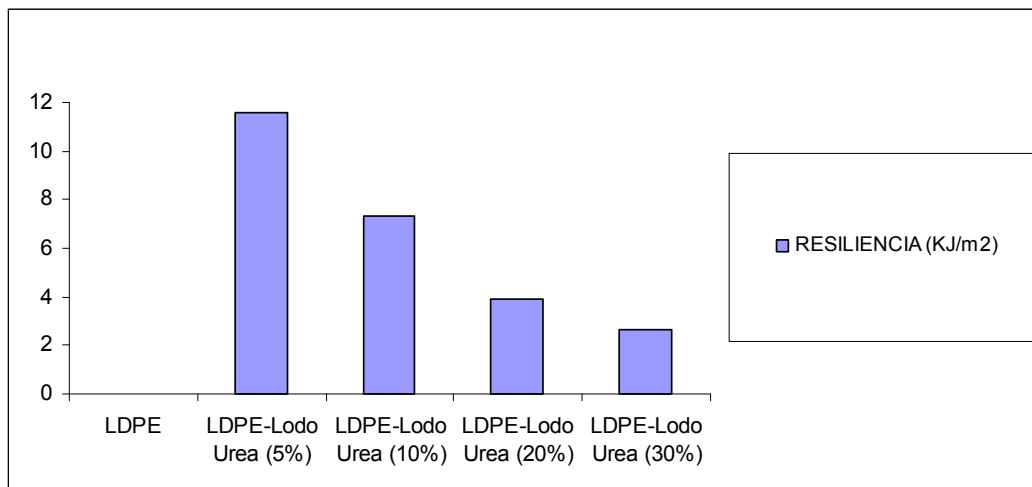


Figura 130. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con urea.

En el **ensayo de dureza SHORE D** se obtuvieron los siguientes resultados:

- a) las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen una dureza shore de 36'66, tal y como se indica en la Tabla IV.45.

Tabla IV.45. Resultados ensayo dureza shore LDPE sin carga.

| LDPE | |
|-----------------|--------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 36 |
| 2 | 37 |
| 3 | 37 |
| 4 | 37 |
| 5 | 36 |
| Promedio | 36'60 |
| Desv. | 0'55 |

- b) las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 38'20, tal y como se indica en la Tabla IV.46.

Tabla IV.46. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 5% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (5%) | |
|-----------------------|--------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 38 |
| 2 | 38 |
| 3 | 39 |
| 4 | 38 |
| 5 | 38 |
| Promedio | 38'20 |
| Desv. | 0'45 |

- c) las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 40'00, tal y como se indica en la Tabla IV.47.

Tabla IV.47. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 10% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (10%) | |
|------------------------|--------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 40 |
| 2 | 40 |
| 3 | 40 |
| 4 | 40 |
| 5 | 40 |
| Promedio | 40'00 |
| Desv. | 0'00 |

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 41'60, tal y como se indica en la Tabla IV.48.

Tabla IV.48. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 20% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (20%) | |
|------------------------|--------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 42 |
| 2 | 42 |
| 3 | 42 |
| 4 | 41 |
| 5 | 41 |
| Promedio | 41'60 |
| Desv. | 0'55 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 44'20, tal y como se indica en la Tabla IV.49.

Tabla IV.49. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 30% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (30%) | |
|------------------------|--------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 44 |
| 2 | 44 |
| 3 | 44 |
| 4 | 45 |
| 5 | 44 |
| Promedio | 44'20 |
| Desv. | 0'45 |

- g) Tal y como se indica en la Tabla IV.50, se puede apreciar que el material de partida (LDPE sin cargas) tiene una dureza shore de 36'60. Al incrementar la carga de lodo de vibrado esta dureza también aumenta (un 21% según la Figura 131, de 38'20 de LDPE con carga del 5%, a 40'00 de LDPE con carga del 10%, a 41'60 de LDPE con carga del 20%, a 44'20 de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que el material sea más duro y presente mayor dificultad para ser rallado.

Tabla IV.50. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con urea.

| MUESTRAS | DUREZA SHORE |
|----------------------|--------------|
| LDPE | 36'60 |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 38'20 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 40'00 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 41'60 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 44'20 |

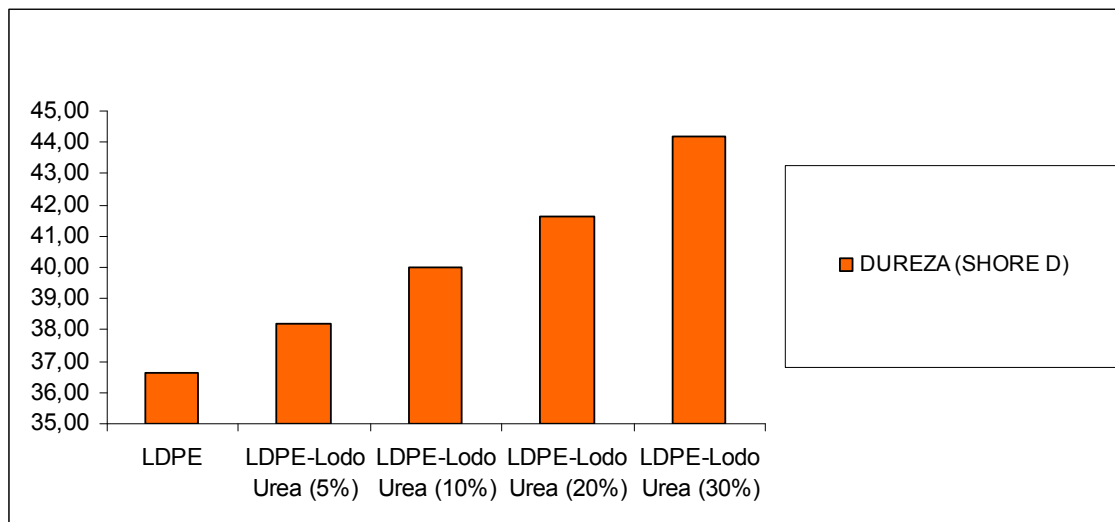


Figura 131. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con urea.

COMPORTAMIENTO TÉRMICO

En la Figura 132 se representa al **análisis calorimétrico** de las muestras ensayadas, en el que destacan los siguientes resultados:

- a) Este ensayo se ha llevado a cabo sobre láminas de LDPE ya inyectadas y no sobre la granza, para observar el comportamiento del producto final, ya que durante el proceso de inyección podrían verse afectadas propiedades térmicas y estructurales del material. Mediante este tipo de análisis se consigue obtener datos sobre temperaturas de fusión y de degradación.

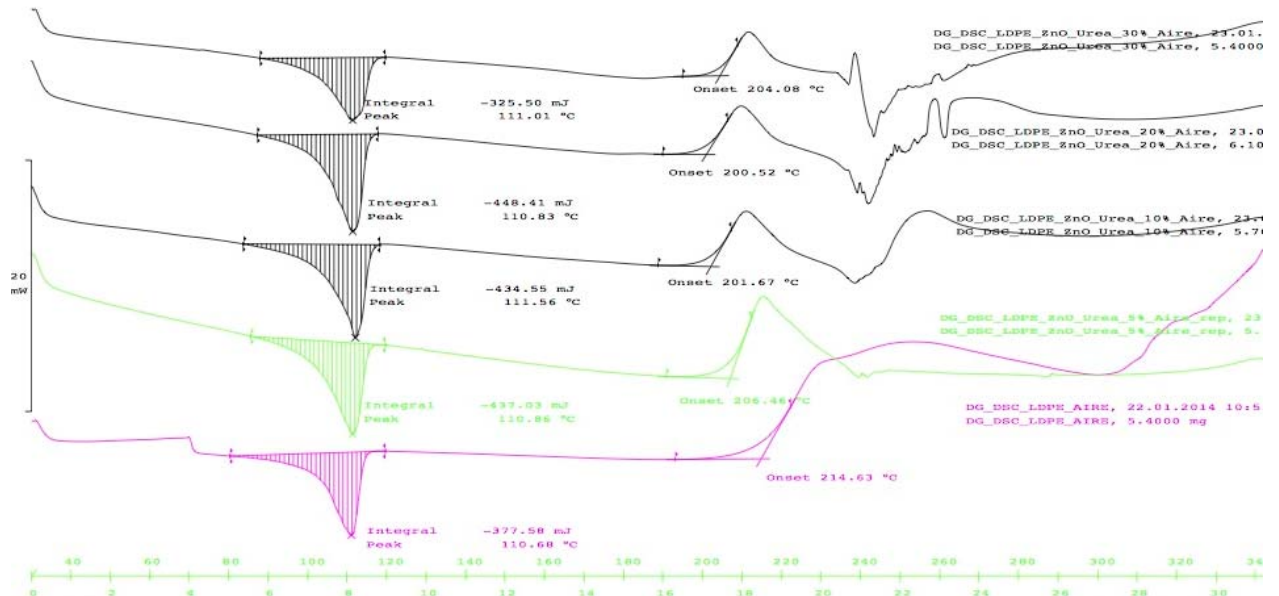
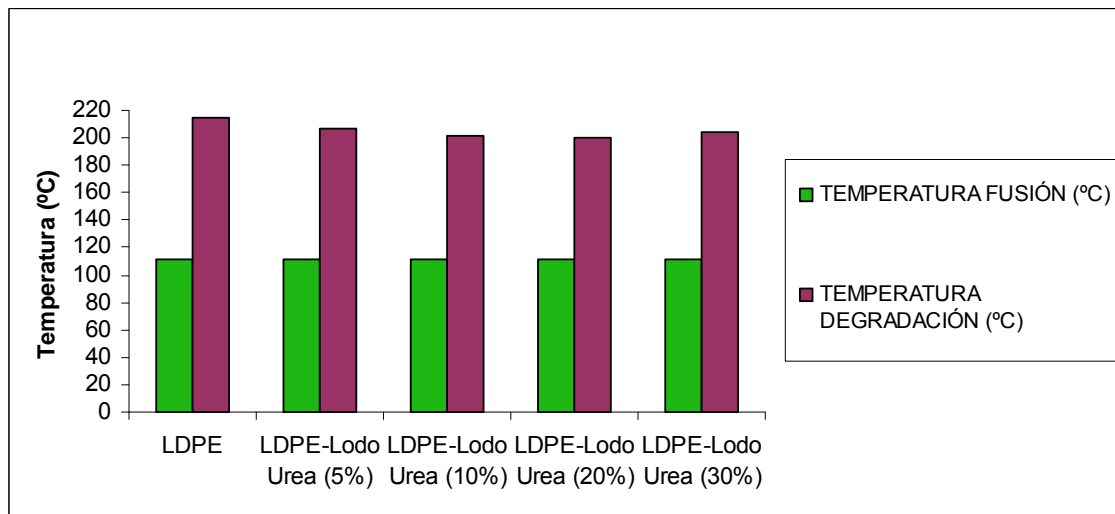
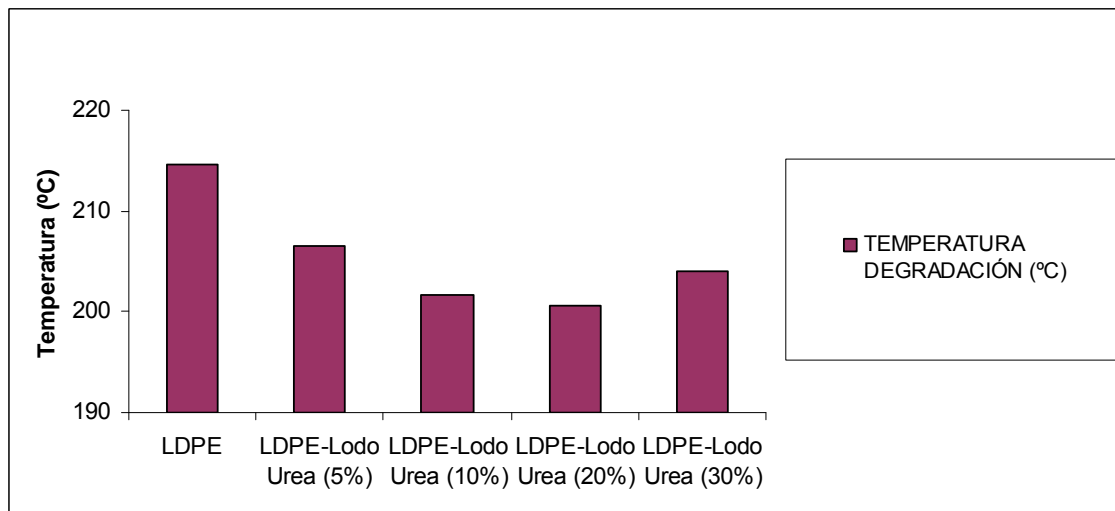


Figura 132. Análisis calorimétrico de las muestras con diversos % de carga de lodos con urea.

- b) En color rosa se representa el comportamiento del LDPE sin cargas. Destaca una curva endotérmica característica de los procesos de fusión en polímeros y cuyo pico se sitúa en torno a los 110 °C, temperatura que corresponde a la temperatura de fusión teórica de un LDPE. Además se aprecia que a partir de 214'63 °C, existe una formación similar a un pico exotérmico como consecuencia del inicio de la degradación del material.
- c) En diversos colores se aprecia el comportamiento calorimétrico de las diversas muestras de material. Tal y como se indica en la Tabla IV.51, la temperatura de fusión para todas las muestras se mantiene prácticamente constante con apenas una variación 1 °C (Figura 133) con respecto a la muestra de referencia LDPE. Con respecto a la temperatura de degradación se aprecia una tendencia descendente muy ligera (apenas un 4'9%, Figura 134) a medida que se incrementa la carga de lodo de vibrado (el LDPE degrada a 214'63 °C, el LDPE con carga de 5% de lodo de vibrado degrada a los 206'46 °C, el LDPE con carga de 10% de lodo de vibrado degrada a los 201'67 °C, el LDPE con carga de 20% de lodo de vibrado degrada a los 200'52 °C y el LDPE con carga de 30% de lodo de vibrado degrada a los 204'08 °C). Esto implica que la temperatura de fusión apenas sufre modificación y que el material tiende a degradarse a menor temperatura a medida que incrementamos la carga de lodo de vibrado y esto es debido a la composición mineralógica del mismo. Aunque se aprecia un ligero incremento con la última muestra, pero la tendencia es ligeramente descendente.

Tabla IV.51. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con urea.

| MUESTRAS | TEMPERATURA FUSIÓN (°C) | TEMPERATURA DEGRADACIÓN (°C) |
|----------------------|-------------------------|------------------------------|
| LDPE | 110'68 | 214'63 |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 110'86 | 206'46 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 111'56 | 201'67 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 110'83 | 200'52 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 111'01 | 204'08 |

**Figura 133.** Resultados calorimetría DSC muestras lodo con urea.**Figura 134.** Resultados calorimetría DSC muestras lodo con urea: detalle temperatura degradación.

En la Tabla IV.52 se representan los resultados del **análisis calorimétrico de la degradación por exposición al simulador solar** de las muestras ensayadas, en el que destacan los siguientes resultados:

- a) Este ensayo se ha llevado a cabo sobre láminas de LDPE ya inyectadas y no sobre la granza, para observar el comportamiento del producto final, ya que durante el proceso de inyección podrían verse afectadas propiedades térmicas y estructurales del material. Mediante este tipo de análisis se consigue obtener datos sobre temperaturas de degradación. Para ello se han sometido las diversas muestras a diferentes tiempos de exposición UV en el simulador solar.
- b) La temperatura de degradación del LDPE sin carga no demuestra una tendencia clara con respecto al tiempo de exposición solar (el LDPE degrada a 214'63 °C sin exposición solar, a los 211'22 °C a 10 h de exposición solar, a los 215'36 °C a 20 h de exposición solar, a los 214'88 °C a 30 h de exposición solar y a los 208'96 °C a 40 h de exposición solar).
- c) La temperatura de degradación del LDPE con 5% de carga demuestra una tendencia claramente descendente con respecto al tiempo de exposición solar (degrada a 206'46 °C sin exposición solar, a los 190'40 °C a 10 h de exposición solar, a los 186'66 °C a 20 h de exposición solar, a los 184'36 °C a 30 h de exposición solar y a los 188'73 °C a 40 h de exposición solar).
- d) La temperatura de degradación del LDPE con 10% de carga demuestra una tendencia claramente descendente con respecto al tiempo de exposición solar (degrada a 201'67 °C sin exposición solar, a los 185'27 °C a 10 h de exposición solar, a los 185'89 °C a 20 h de exposición solar, a los 181'35 °C a 30 h de exposición solar y a los 179'47 °C a 40 h de exposición solar).
- e) La temperatura de degradación del LDPE con 20% de carga no demuestra una tendencia clara con respecto al tiempo de exposición solar (degrada a 200'52 °C sin exposición solar, a los 175'78 °C a 10 h de exposición solar, a los 181'57 °C a 20 h de exposición solar, a los 179'27 °C a 30 h de exposición solar y a los 179'32 °C a 40 h de exposición solar).
- f) La temperatura de degradación del LDPE con 30% de carga no demuestra una tendencia clara con respecto al tiempo de exposición solar (degrada a 204'08 °C sin exposición solar, a los 177'44 °C a 10 h de exposición solar, a los 180'64 °C a 20 h de exposición solar, a los 179'57 °C a 30 h de exposición solar y a los 182'27 °C a 40 h de exposición solar).
- g) Se aprecian algunas medidas comentadas en los puntos anteriores, que rompen tendencias y que se asocian a errores en la metodología experimental a la hora de preparar las probetas. Sin embargo se aprecia una clara tendencia

descendente (Figura 135) de la temperatura de degradación al incrementar el % de carga de lodo de vibrado y al incrementar el tiempo a la exposición del simulador solar, lo cual indica que el incremento de carga hace que el material sea menos estable, con menor temperatura de degradación (p.ej.: la temperatura de degradación varía aproximadamente 32 °C del LDPE virgen sin exposición solar con respecto al LDPE con carga del 30% con 40h de degradación solar).

Tabla IV.52. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con urea.

| MUESTRAS | TEMPERATURA DEGRADACIÓN (°C) | | | | |
|----------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0h exposición solar | 10h exposición solar | 20h exposición solar | 30h exposición solar | 40h exposición solar |
| LDPE | 214'63 | 211'22 | 215'36 | 214'88 | 208'96 |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 206'46 | 190'40 | 186'66 | 184'36 | 188'73 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 201'67 | 185'27 | 185'89 | 181'35 | 179'47 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 200'52 | 175'78 | 181'57 | 179'27 | 179'32 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 204'08 | 177'44 | 180'64 | 179'57 | 182'27 |

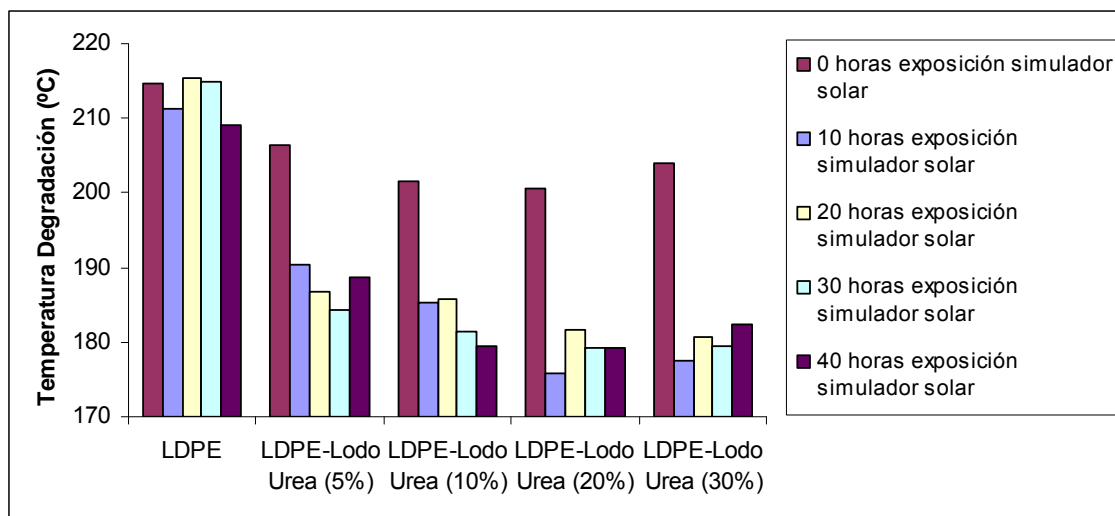


Figura 135. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con urea.

COMPORTAMIENTO COLORIMÉTRICO

En el **ensayo de medición de color** se obtuvieron los siguientes resultados:

- las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen una luminosidad (L^*) de 58'70, una saturación (a^*) de -0'83 y un tono (b^*) de -4'89, tal y como se indica en la Tabla IV.53.

Tabla IV.53. Resultados ensayo medición color LDPE sin carga.

| LDPE | | | |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| PROBETA | L* | a* | b* |
| 1 | 58'88 | -0'87 | -5'04 |
| 2 | 58'87 | -0'86 | -5'06 |
| 3 | 58'88 | -0'84 | -5'08 |
| 4 | 58'43 | -0'78 | -4'66 |
| 5 | 58'43 | -0'79 | -4'63 |
| Promedio | 58'70 | -0'83 | -4'89 |

- b) las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L*) de 56'55, una saturación (a*) de 2'14 y un tono (b*) de -1'29, tal y como se indica en la Tabla IV.54.

Tabla IV.54. Resultados ensayo medición color LDPE con 5% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (5%) | | | |
|-----------------------|--------------|-------------|--------------|
| PROBETA | L* | a* | b* |
| 1 | 56'68 | 2'16 | -1'22 |
| 2 | 56'62 | 2'14 | -1'31 |
| 3 | 56'44 | 2'16 | -1'30 |
| 4 | 56'57 | 2'14 | -1'34 |
| 5 | 56'44 | 2'12 | -1'29 |
| Promedio | 56'55 | 2'14 | -1'29 |

- c) las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L*) de 53'64, una saturación (a*) de 3'38 y un tono (b*) de -1'97, tal y como se indica en la Tabla IV.55.

Tabla IV.55. Resultados ensayo medición color LDPE con 10% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (10%) | | | |
|------------------------|--------------|-------------|--------------|
| PROBETA | L* | a* | b* |
| 1 | 53'65 | 3'36 | -2'02 |
| 2 | 53'65 | 3'37 | -1'96 |
| 3 | 53'65 | 3'41 | -1'90 |
| 4 | 53'69 | 3'37 | -1'96 |
| 5 | 53'58 | 3'41 | -2'01 |
| Promedio | 53'64 | 3'38 | -1'97 |

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L*) de 53'38, una saturación (a*) de 3'96 y un tono (b*) de -2'26, tal y como se indica en la Tabla IV.56.

Tabla IV.56. Resultados ensayo medición color LDPE con 20% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (20%) | | | |
|-------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| PROBETA | L* | a* | b* |
| 1 | 53'35 | 3'97 | -2'24 |
| 2 | 53'21 | 3'97 | -2'20 |
| 3 | 53'48 | 3'95 | -2'31 |
| 4 | 53'45 | 3'96 | -2'30 |
| 5 | 53'43 | 3'93 | -2'23 |
| Promedio | 53'38 | 3'96 | -2'26 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L*) de 53'96, una saturación (a*) de 4'11 y un tono (b*) de -2'38, tal y como se indica en la Tabla IV.57.

Tabla IV.57. Resultados ensayo medición color LDPE con 30% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (30%) | | | |
|-------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| PROBETA | L* | a* | b* |
| 1 | 54'09 | 4'09 | -2'35 |
| 2 | 53'80 | 4'14 | -2'40 |
| 3 | 54'13 | 4'11 | -2'38 |
| 4 | 53'83 | 4'12 | -2'40 |
| 5 | 53'96 | 4'11 | -2'35 |
| Promedio | 53'96 | 4'11 | -2'38 |

- h) Tal y como se indica en la Tabla IV.58, se puede apreciar que el material de partida (LDPE sin cargas) tiene condiciones de color de luminosidad (L*) de 58'70, de saturación (a*) de -0'83 y de tono (b*) de -4'89. Al incrementar la carga de lodo de vibrado estos parámetros varían de forma diferente. Por ejemplo la luminosidad (L*) disminuye considerablemente (de 56'55 de LDPE con carga del 5%, a 53'64 de LDPE con carga del 10%, a 53'38 de LDPE con carga del 20%, a 53'96 de LDPE con carga del 30%) debido a la composición de los propios lodos, aunque hay una estabilización a partir 10% de carga (Figura 136). Por otra parte la saturación (a*) del material aumenta (Figura 137) considerablemente (de 2'14 de LDPE con carga del 5%, a 3'38 de LDPE con carga del 10%, a 3'96 de LDPE con carga del 20%, a 4'11 de LDPE con carga del 30%). Por último el tono (b*) del material también aumenta (Figura 138), pero describiendo una curva con un máximo para la carga del 5% para posteriormente volver a disminuir tendencialmente (de -1'29 de LDPE con carga del 5%, a -1'97 de LDPE con carga del 10%, a -2'26 de LDPE con carga del 20%, a -2'38 de LDPE con carga del 30%). Estos resultados demuestran que el incrementar las cargas de lodos de vibrado con urea provoca un disminución clara de luminosidad del material, así como a una aparición de

tonos rojizos y amarillentos y todo ello debido a la composición mineralógica de la carga del lodo de vibrado (Cu principalmente como especie cromófora y colorantes rojizos de la urea).

Tabla IV.58. Evolución parámetros color con diversos % de carga de lodo con urea.

| MUESTRAS | L* | a* | b* |
|----------------------|-------|-------|-------|
| LDPE | 58'70 | -0'83 | -4'89 |
| LDPE-Lodo Urea (5%) | 56'55 | 2'14 | -1'29 |
| LDPE-Lodo Urea (10%) | 53'64 | 3'38 | -1'97 |
| LDPE-Lodo Urea (20%) | 53'38 | 3'96 | -2'26 |
| LDPE-Lodo Urea (30%) | 53'96 | 4'11 | -2'38 |

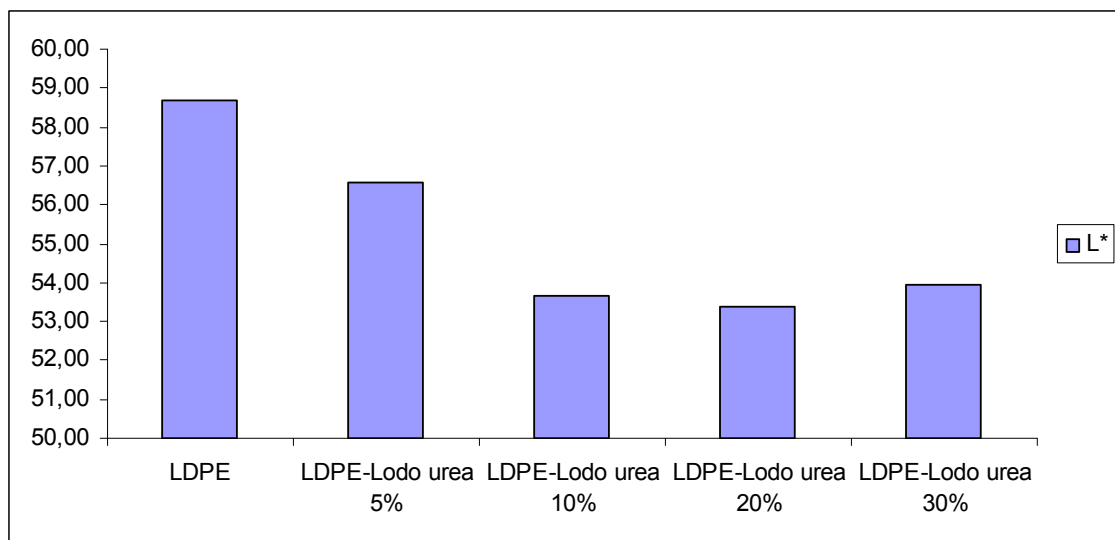


Figura 136. Evolución de la luminosidad (L*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea.

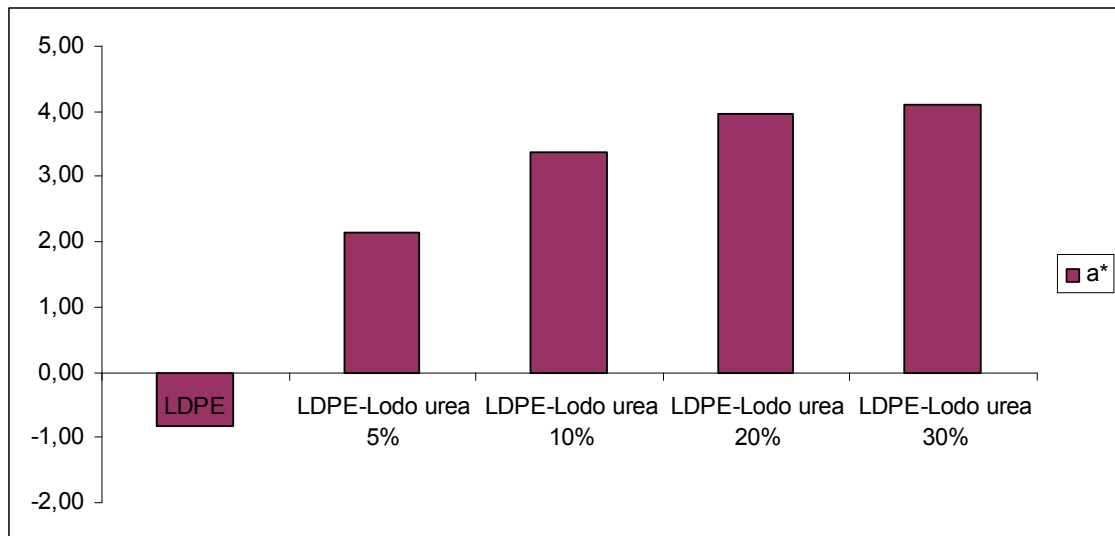


Figura 137. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea.

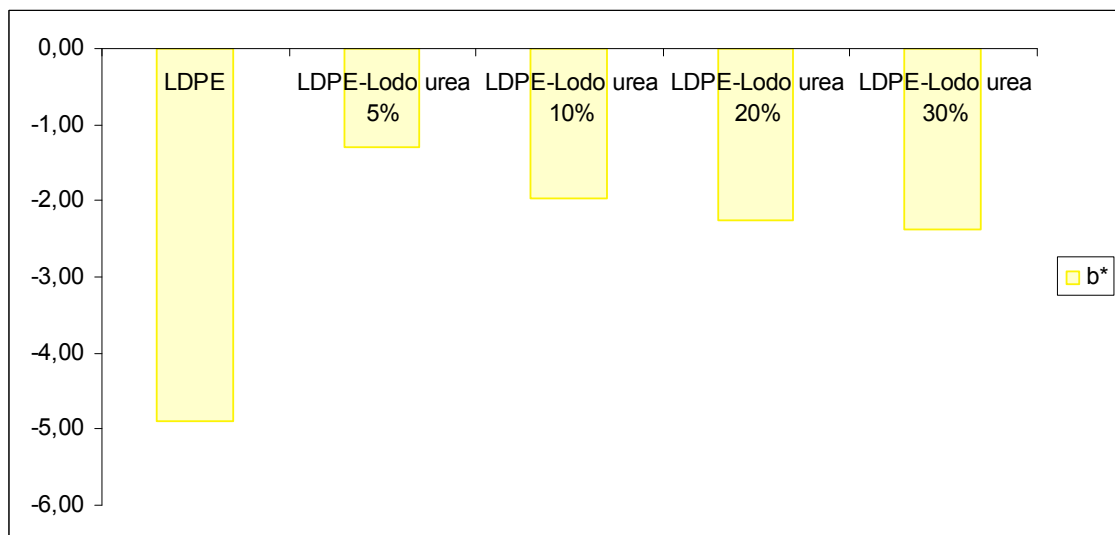


Figura 138. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea.

En el **ensayo de degradación de color por exposición solar** se obtuvieron los siguientes resultados:

- las probetas de LDPE sin carga, apenas presentan afección a los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.59. La luminosidad se mantiene constante con una ligera tendencia a incrementarse a medida que aumenta el tiempo de exposición solar, entre un rango que varía de 58'70 (tiempo 0 de degradación solar) hasta 59'96 (tiempo 40h de degradación solar) tal y como se puede apreciar en la Figura 139. La saturación (a^*) se mantiene prácticamente constante dentro de un intervalo

entre 0'83-0'87 (Figura 140). Por último el tono (b*) también se mantiene constante entre un intervalo de entre -4'60 y -4'90 (Figura 141).

Tabla IV.59. Resultados ensayo degradación color LDPE sin carga.

| LDPE | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L* | a* | b* |
| 0 | 58'70 | -0'83 | -4'89 |
| 10 | 58'95 | -0'87 | -4'90 |
| 20 | 59'78 | -0'83 | -4'60 |
| 30 | 59'89 | -0'85 | -4'73 |
| 40 | 59'96 | -0'84 | -4'66 |

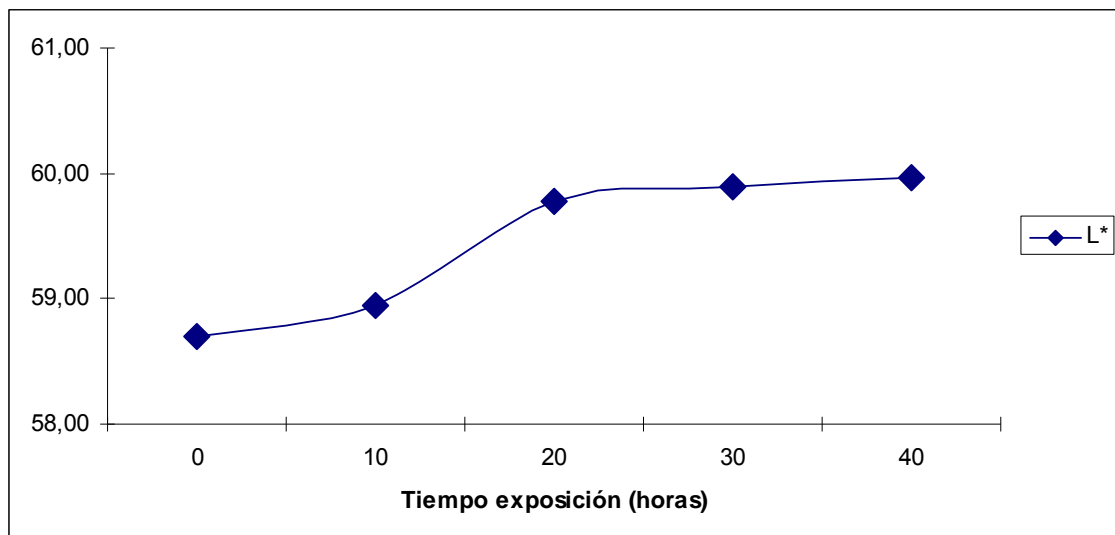


Figura 139. Evolución de la luminosidad (L*) del LDPE con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

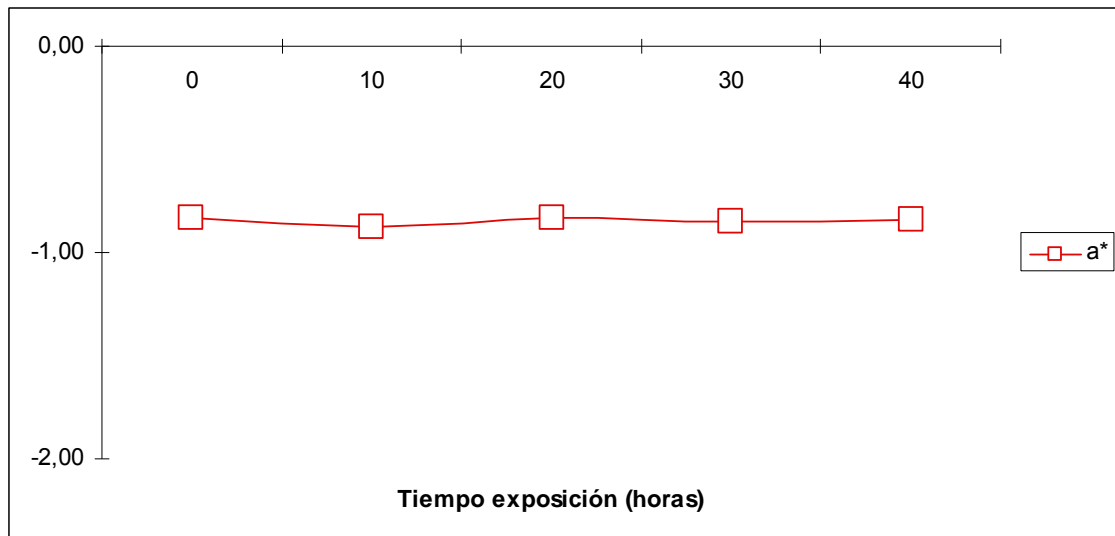


Figura 140. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

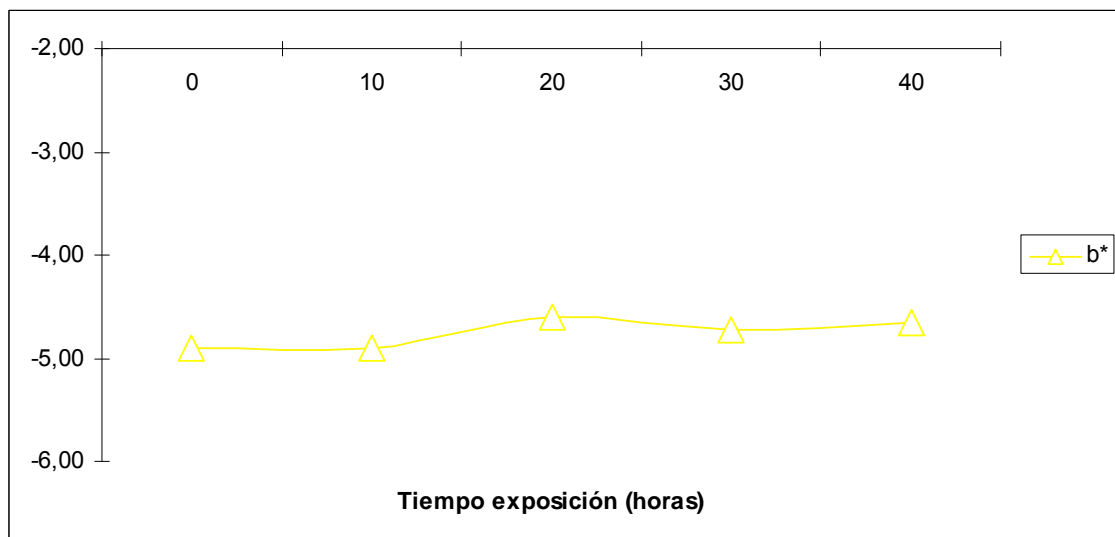


Figura 141. Evolución del tono (b^*) del LDPE con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- b) las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.60. La luminosidad experimenta una marcada bajada durante las primeras 10 horas de exposición para posteriormente mantenerse constante ($56^{\circ}55$ a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo $51^{\circ}25$ - $52^{\circ}11$ a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) tal y como se puede apreciar en la Figura 142. A la saturación (a^*) lo ocurre algo muy similar, se aprecia una marcada bajada durante las primeras 20 horas de exposición, para

posteriormente mantenerse constante (2'14 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo -1'30 y -1'91 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 143). Por último el tono (b^*) tiene un comportamiento inverso, ya que tiene una marcada subida durante las primeras 10 horas de exposición solar para posteriormente mantenerse constante (-1'29 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 0'58 y 1'42 a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 144).

Tabla IV.60. Resultados ensayo degradación color LDPE con 5% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (5%) | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L* | a* | b* |
| 0 | 56'55 | 2'14 | -1'29 |
| 10 | 51'25 | 0'33 | 1'42 |
| 20 | 52'10 | -1'41 | 0'95 |
| 30 | 51'54 | -1'30 | 1'07 |
| 40 | 52'11 | -1'91 | 0'58 |

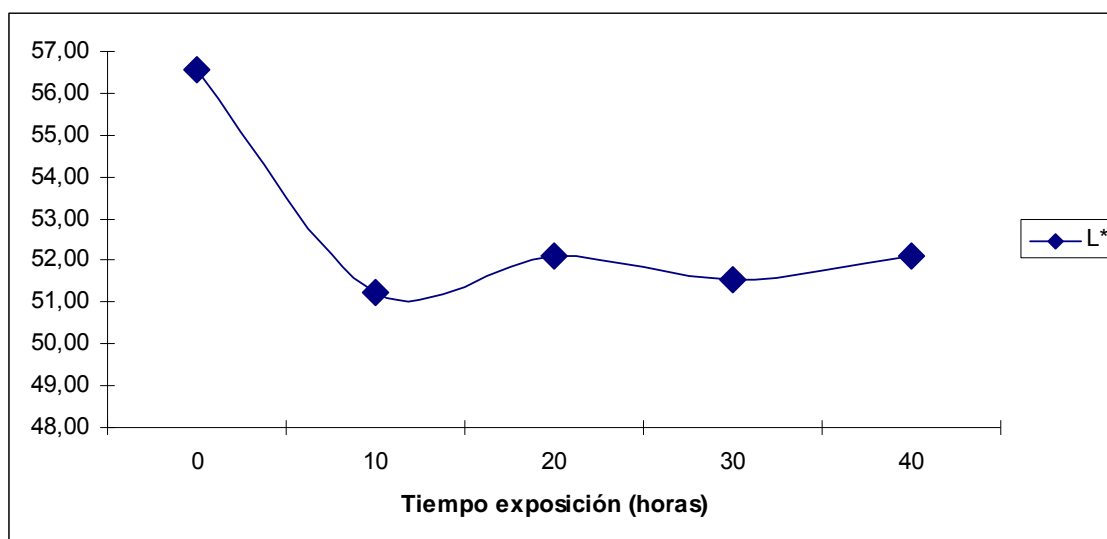


Figura 142. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 5% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

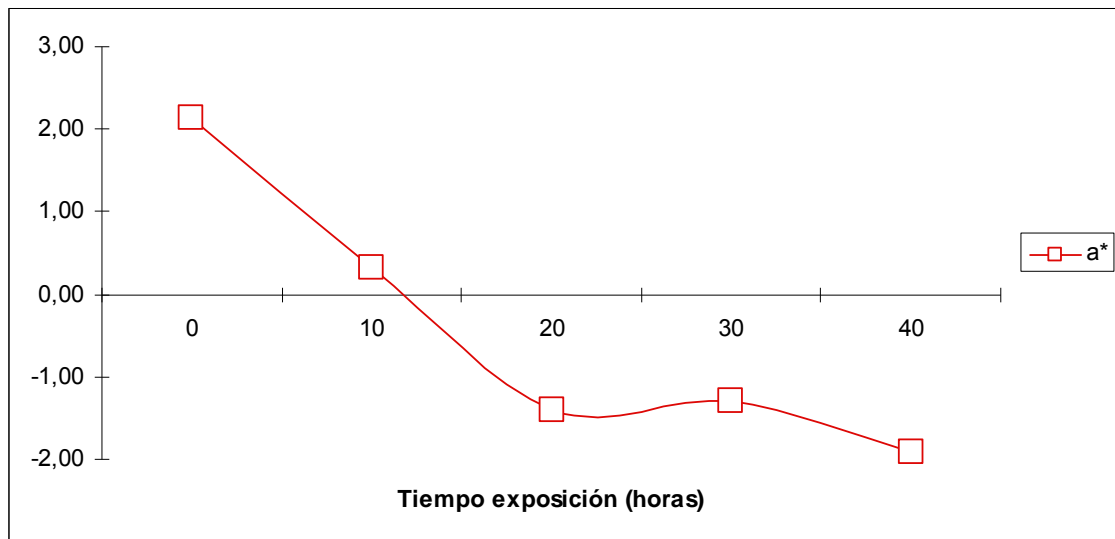


Figura 143. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 5% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

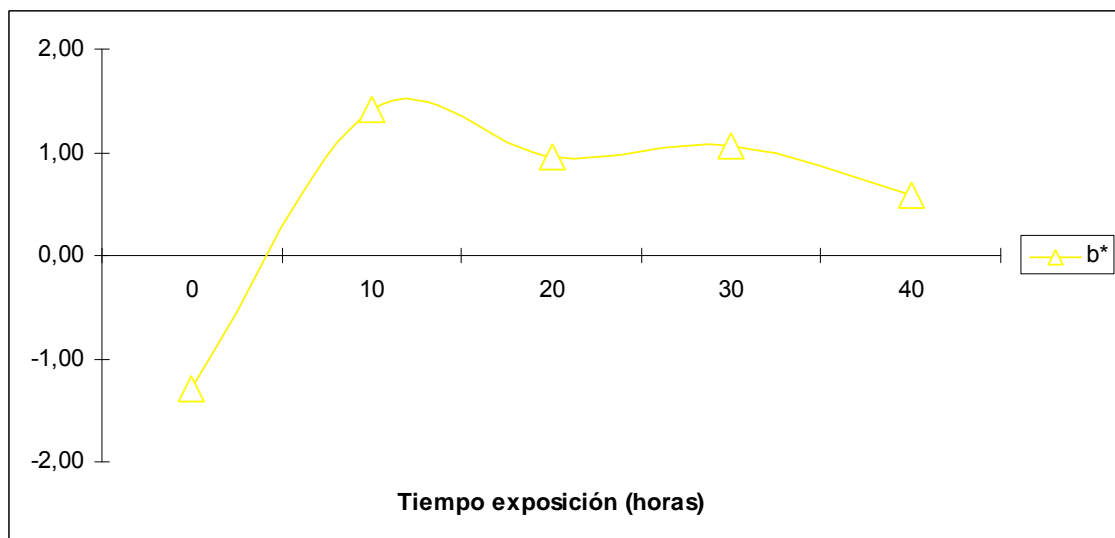


Figura 144. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 5% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- c) las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.61. La luminosidad experimenta una marcada bajada durante las primeras 10 horas de exposición para posteriormente mantenerse constante (53'64 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 48'17-49'02 a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) tal y como se puede apreciar en la Figura 145. A la saturación (a^*) lo ocurre algo muy similar, se aprecia una

marcada bajada durante las primeras 20 horas de exposición, para posteriormente mantenerse constante (3'38 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo -1'39 y -2'06 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 146). Por último el tono (b*) tiene un comportamiento inverso, ya que tiene una marcada subida durante las primeras 10 horas de exposición solar para posteriormente mantenerse constante (-1'97 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 0'66 y 1'25 a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 147).

Tabla IV.61. Resultados ensayo degradación color LDPE con 10% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (10%) | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L* | a* | b* |
| 0 | 53'64 | 3'38 | -1'97 |
| 10 | 48'46 | 0'12 | 1'12 |
| 20 | 49'02 | -1'61 | 1'25 |
| 30 | 48'17 | -1'39 | 1'20 |
| 40 | 48'80 | -2'06 | 0'66 |

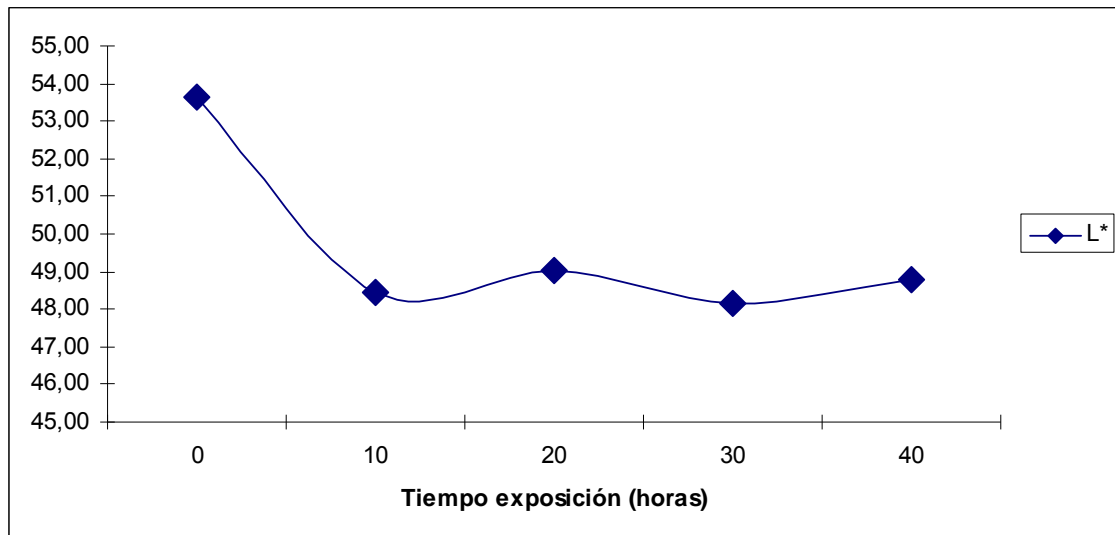


Figura 145. Evolución de la luminosidad (L*) del LDPE con 10% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

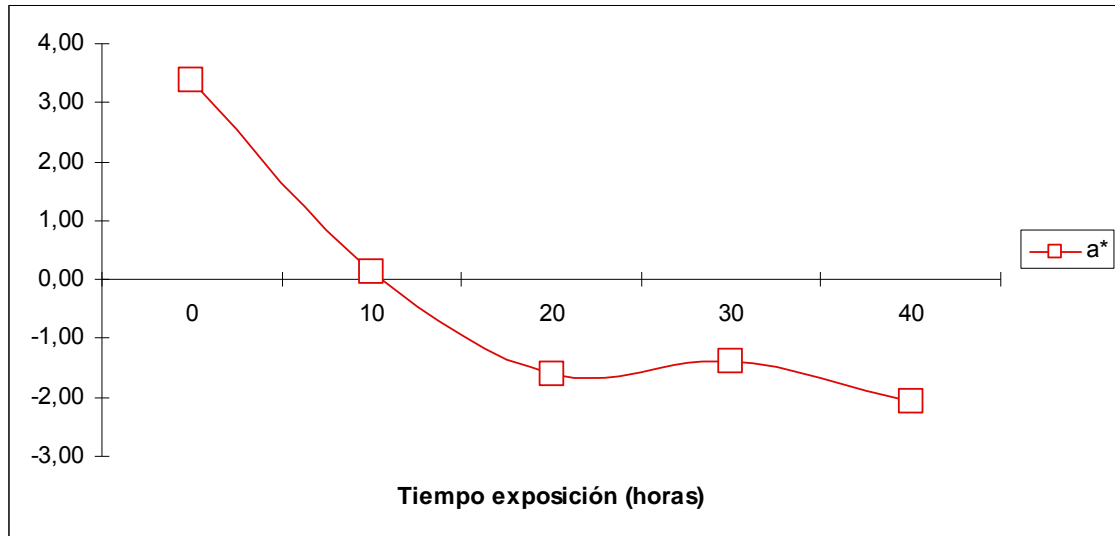


Figura 146. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 10% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

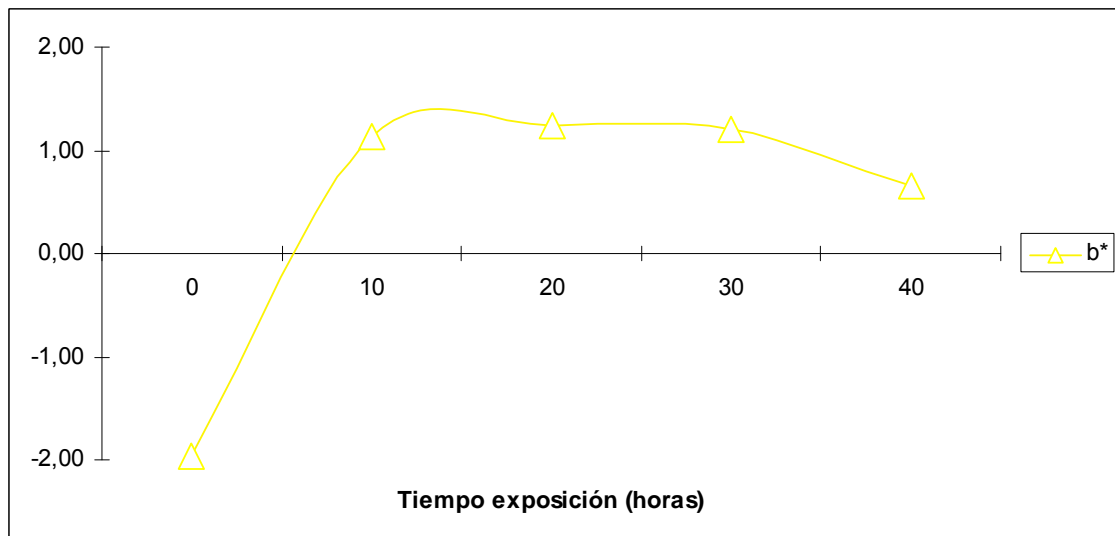


Figura 147. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 10% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.62. La luminosidad experimenta una marcada bajada durante las primeras 10 horas de exposición para posteriormente mantenerse constante (53'38 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 49'94-50'78 a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) tal y como se puede apreciar en la Figura 148. A la saturación (a^*) lo ocurre algo muy similar, se aprecia una

marcada bajada durante las primeras 20 horas de exposición, para posteriormente mantenerse constante (3'96 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo -1'18 y -1'74 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 149). Por último el tono (b*) tiene un comportamiento inverso, ya que tiene una marcada subida durante las primeras 10 horas de exposición solar para posteriormente mantenerse constante (-2'26 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 1'15 y 1'93 a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 150).

Tabla IV.62. Resultados ensayo degradación color LDPE con 20% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (20%) | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L* | a* | b* |
| 0 | 53'38 | 3'96 | -2'26 |
| 10 | 50'04 | -0'26 | 1'26 |
| 20 | 50'78 | -1'18 | 1'93 |
| 30 | 49'94 | -1'38 | 1'46 |
| 40 | 50'24 | -1'74 | 1'15 |

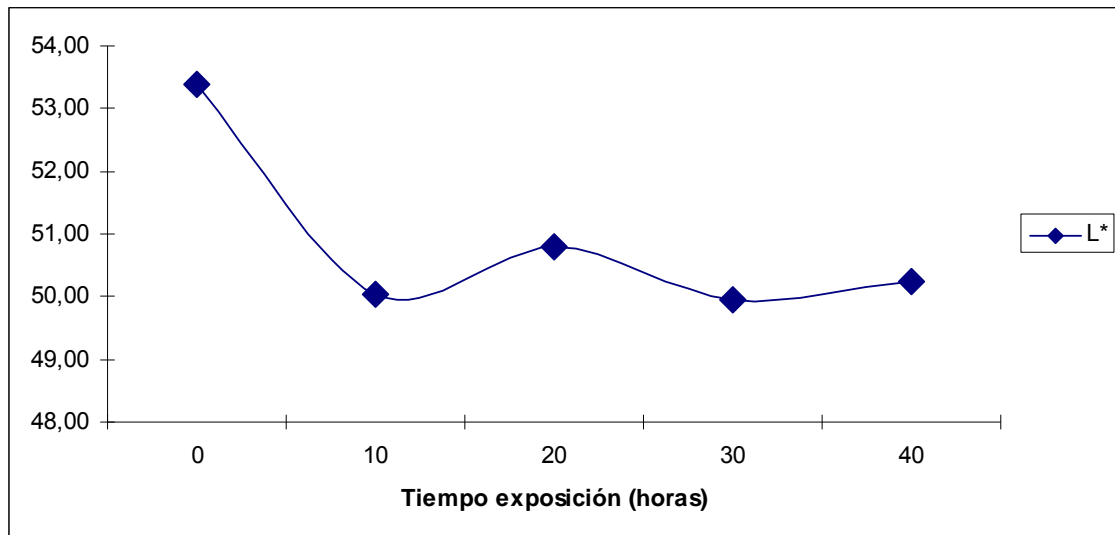


Figura 148. Evolución de la luminosidad (L*) del LDPE con 20% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

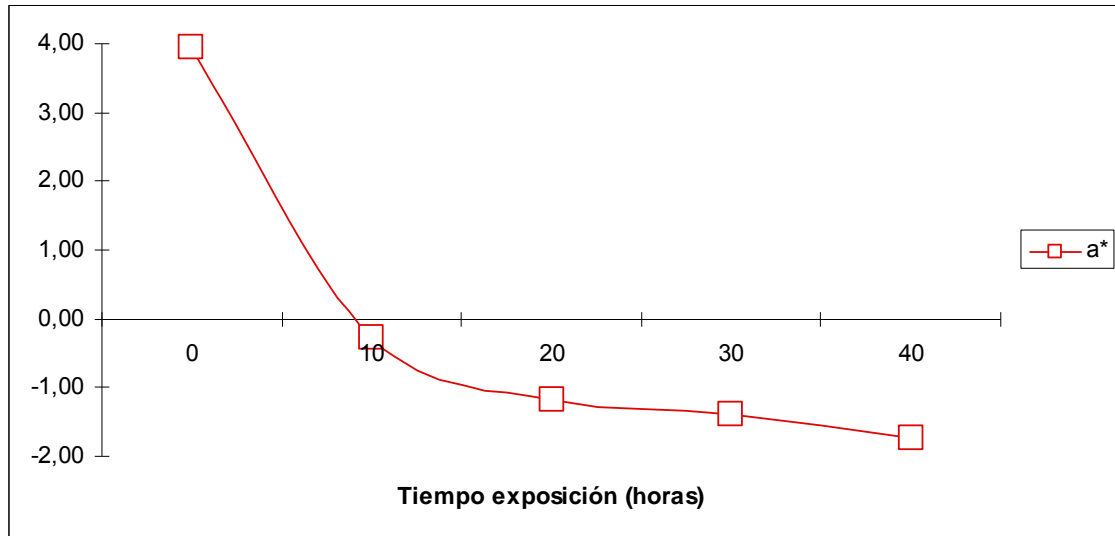


Figura 149. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 20% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

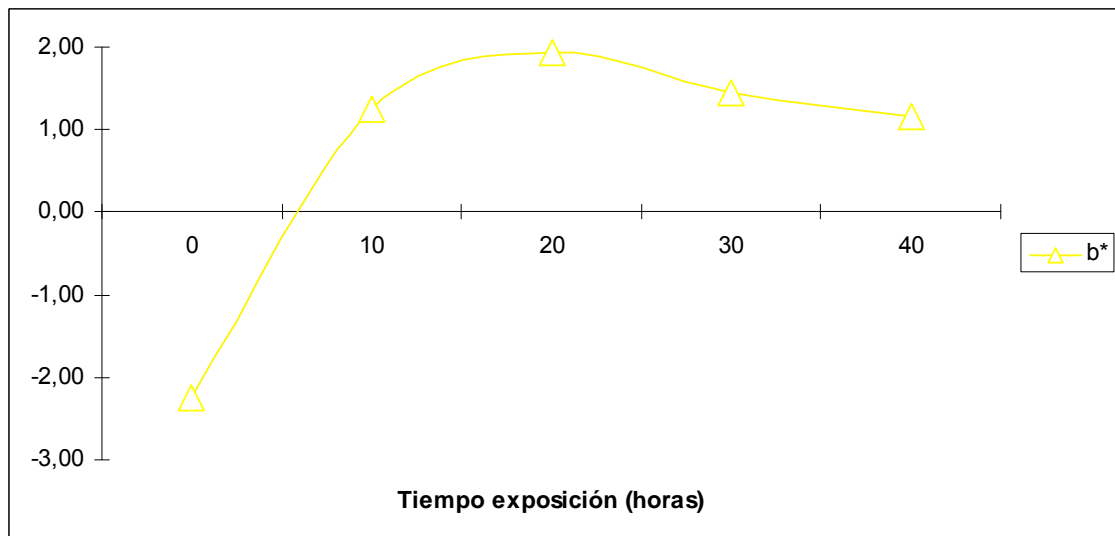


Figura 150. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 20% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.63. La luminosidad se mantiene constante con una ligera tendencia a incrementarse a medida que aumenta el tiempo de exposición solar, entre un rango que varía de 53'96 (tiempo 0 de degradación solar) hasta 55'16 (tiempo 40h de degradación solar) tal y como se puede apreciar en la Figura 151. A la saturación (a^*) lo ocurre algo muy similar que en los casos

anteriores, se aprecia una marcada bajada durante las primeras 20 horas de exposición, para posteriormente mantenerse constante (4'11 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo -0'03 y -0'66 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 152). Por último el tono (b*) tiene un comportamiento inverso, ya que tiene una marcada subida durante las primeras 10 horas de exposición solar para posteriormente mantenerse constante (-2'38 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 1'63 y 2'27 a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 153).

Tabla IV.63. Resultados ensayo degradación color LDPE con 30% carga de lodo urea.

| LDPE – LODO UREA (30%) | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L* | a* | b* |
| 0 | 53'96 | 4'11 | -2'38 |
| 10 | 54'42 | 0'54 | 1'63 |
| 20 | 55'16 | -0'03 | 2'43 |
| 30 | 55'03 | -0'40 | 2'27 |
| 40 | 55'07 | -0'66 | 2'09 |

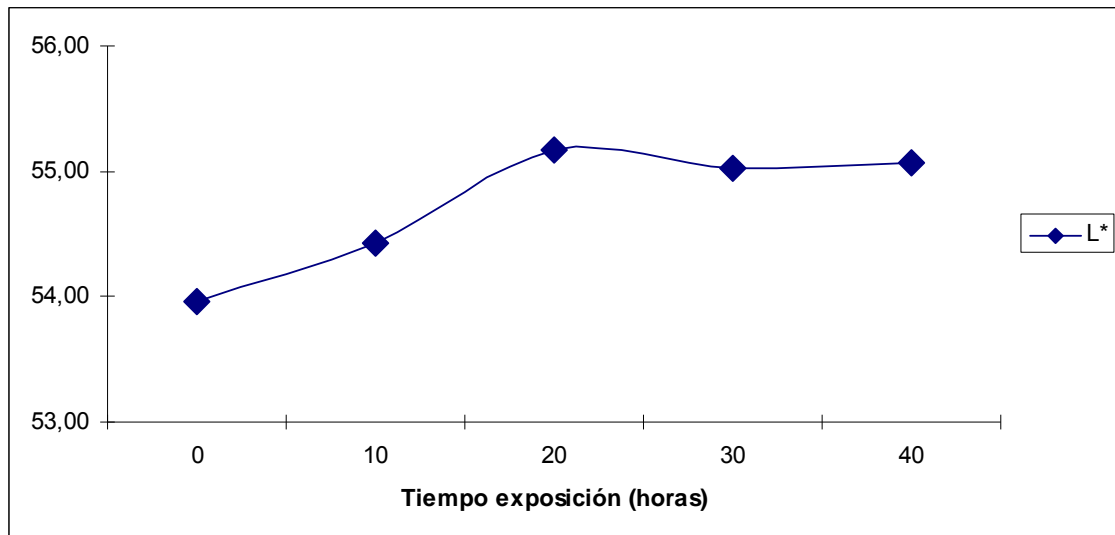


Figura 151. Evolución de la luminosidad (L*) del LDPE con 30% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

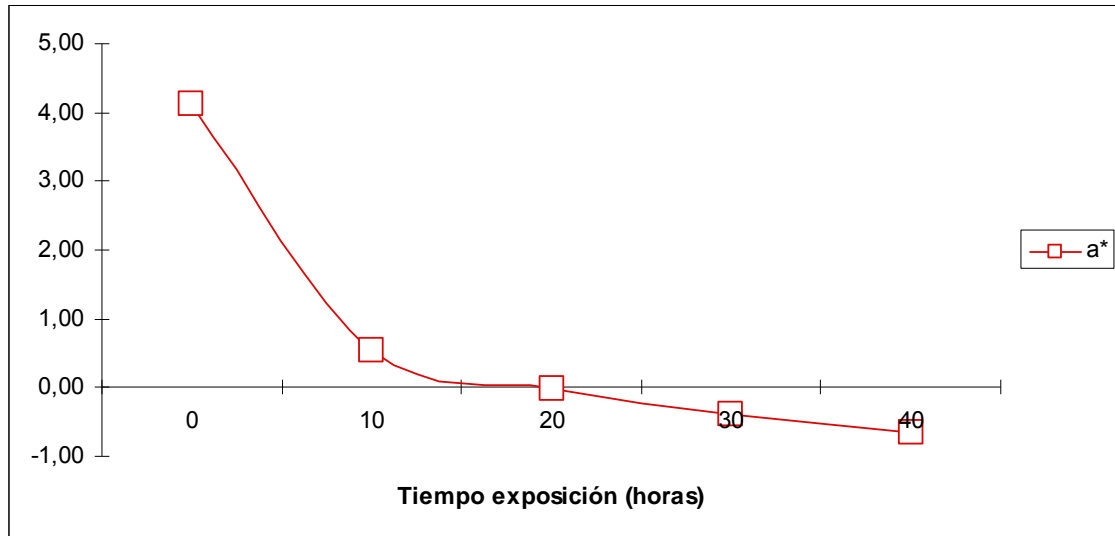


Figura 152. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 30% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

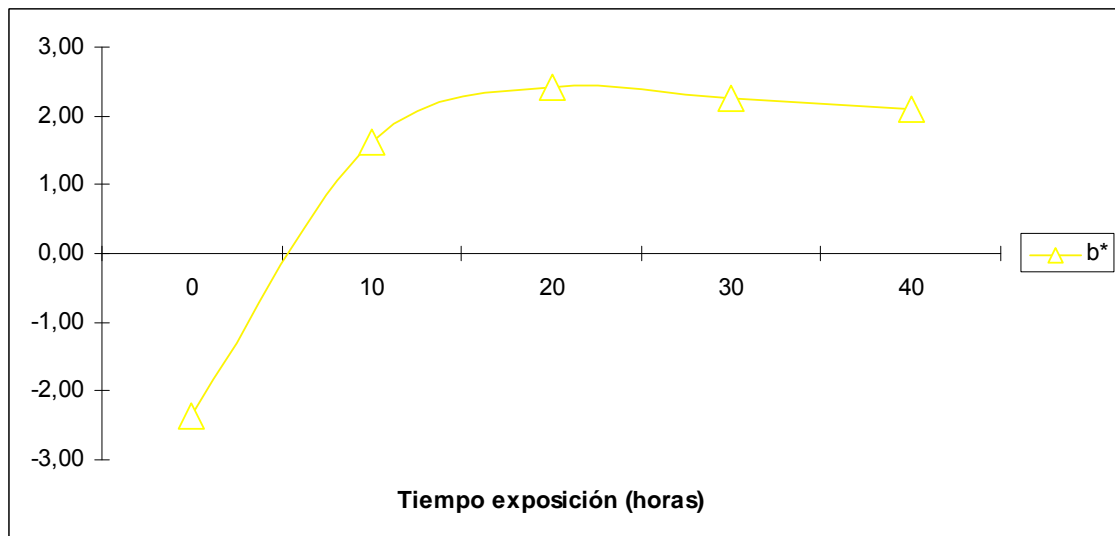


Figura 153. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 30% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- f) Como resumen de lo comentado en este apartado, y tal y como se refleja en la Figura 154, se aprecia que el comportamiento de la luminosidad (L^*) del material con cargas de 5% hasta el 20% es prácticamente el mismo, teniendo una degradación inicial durante las primeras 10 horas para posteriormente mantenerse constante. En cambio para una carga del 30% se aprecia que la luminosidad tiene el mismo comportamiento que la muestra de LDPE virgen inicial, con un margen de unos 6 puntos menos. Esto es indicativo que las especies presentes en el lodo de vibrado tienden a dar a elevadas dosis un

comportamiento similar en cuanto a luminosidad del material. En cuanto a la saturación (a^*), tal y como se aprecia en la Figura 155, se aprecia que todas las cargas (5%-30%) aunque tienen un punto de partida diferente que tiende a los colores rojizos derivados por las sustancias cromóforas presentes en los lodos (Cu principalmente), todas se degradan siguiendo la misma tendencia para llegar a un intervalo similar al de la saturación (a^*) ofrecida por el LDPE virgen, de entre -0,5 y -2. Finalmente y con respecto al tono (b^*), según lo que se puede apreciar en la Figura 156, tiene un comportamiento opuesto al de la saturación (a^*), ya que aunque todas las cargas (5%-30%) tienen un punto de partida similar que tiende a los tonos más azulados derivados por las sustancias cromóforas presentes en los lodos (colorantes de las moletas de urea principalmente), todas se degradan siguiendo la misma tendencia para llegar a un intervalo constante (entre 0,5 y 2), el cual está 7 puntos por encima del tono (b^*) ofrecido por el LDPE virgen, con tonos más amarillentos. Con todo esto se puede concluir que con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar todas las mezclas del material tienden a dar los mismos valores cromáticos de saturación, pero con menor luminosidad y mayor tono que en el caso de no utilizar cargas de lodos de vibrado.

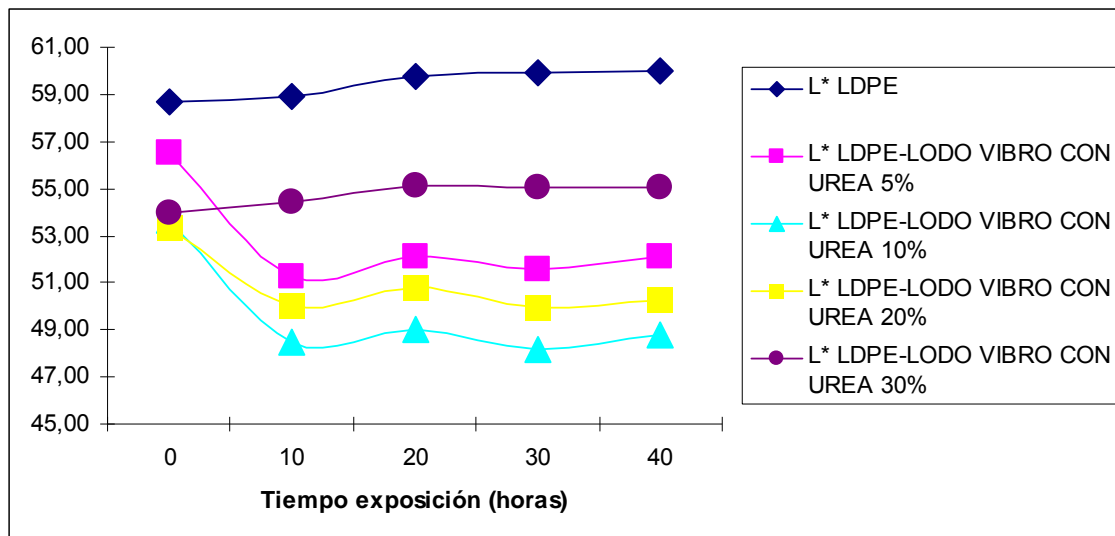


Figura 154. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea y con distintos tiempos de exposición solar en horas.

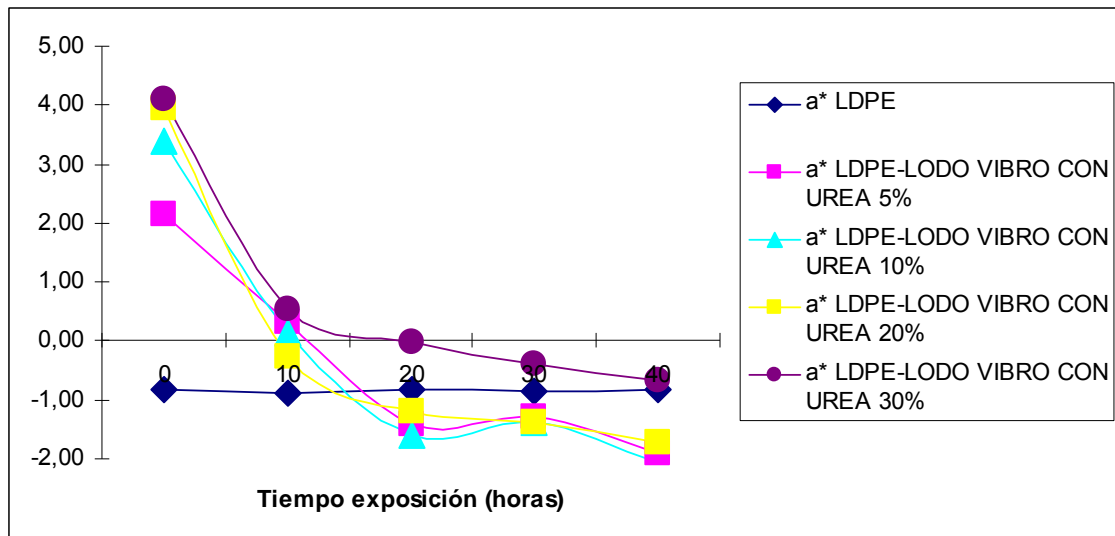


Figura 155. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea y con distintos tiempos de exposición solar en horas.

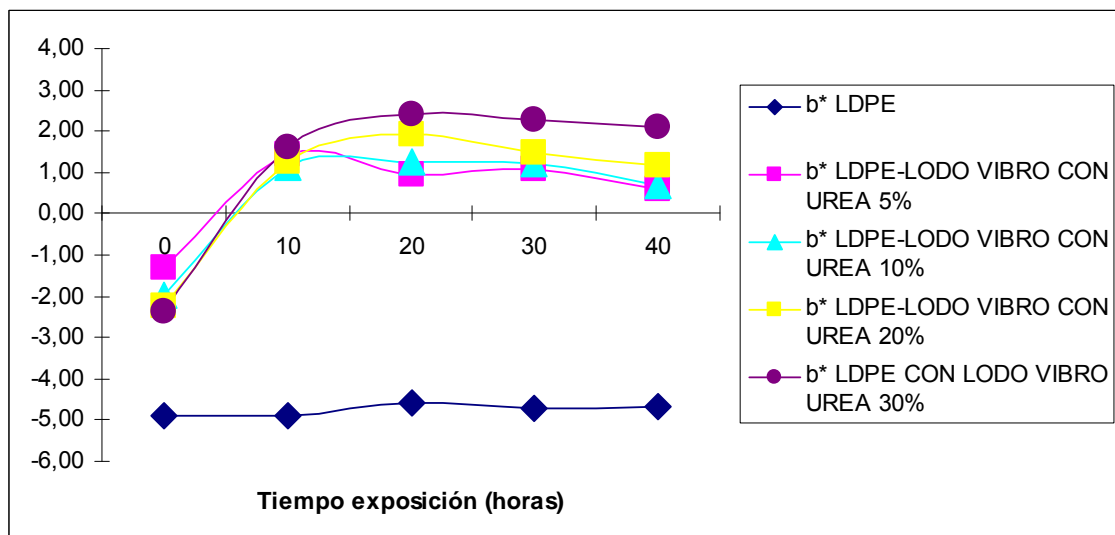


Figura 156. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea y con distintos tiempos de exposición solar en horas.

5.1.2. Lodo de vibrado con restos de moletas de poliéster como carga

Como se ha comentado anteriormente, se prepararon 5 matrices que se utilizaron al hacer las mezclas y que van desde el LDPE sin carga, hasta el LDPE con varias cargas de lodo de vibrado (5, 10, 20 y 30%, % en peso), tal y como se detalla en el apartado "III.3.5 Validación de aplicaciones con residuos y con subproductos obtenidos". Este lodo corresponde a la muestra 3 (Figura 86c).

Con dichas mezclas se obtuvo la grana por extrusión a una temperatura de 165 °C, para posteriormente inyectar 5 probetas para cada uno de los ensayos mecánicos. La temperatura de inyección fue de 165 °C.

COMPORTAMIENTO MECÁNICO

En el **ensayo de tracción** se obtuvieron los siguientes resultados:

- las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen un módulo elástico de 86'9 MPa, una resistencia máxima de 8'8 MPa y un alargamiento a la rotura del 24'3%, tal y como se indica en la Tabla IV.28.
- las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 97'20 MPa, una resistencia máxima de 8'67 MPa y un alargamiento a la rotura del 16'89%, tal y como se indica en la Tabla IV.64.

Tabla IV.64. Resultados ensayo tracción LDPE con 5% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIESTER (5%) | | | |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 97'33 | 8'67 | 17'57 |
| 2 | 99'18 | 8'70 | 16'89 |
| 3 | 95'87 | 8'75 | 16'89 |
| 4 | 94'47 | 8'65 | 16'22 |
| 5 | 99'18 | 8'59 | 16'89 |
| Promedio | 97'20 | 8'67 | 16'89 |
| Desv. | 2'07 | 0'06 | 0'48 |

- las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 101'76 MPa, una resistencia máxima de 8'51 MPa y un alargamiento a la rotura del 10'54%, tal y como se indica en la Tabla IV.65.

Tabla IV.65. Resultados ensayo tracción LDPE con 10% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIESTER (10%) | | | |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|-------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 105'47 | 8'54 | 10'14 |
| 2 | 101'39 | 8'55 | 10'81 |
| 3 | 101'88 | 8'47 | 10'81 |
| 4 | 100'97 | 8'50 | 10'14 |
| 5 | 99'11 | 8'48 | 10'81 |

| | | | |
|-----------------|---------------|-------------|--------------|
| Promedio | 101'76 | 8'51 | 10'54 |
| Desv. | 2'32 | 0'04 | 0'37 |

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 135'60 MPa, una resistencia máxima de 8'39 MPa y un alargamiento a la rotura del 3'24%, tal y como se indica en la Tabla IV.66.

Tabla IV.66. Resultados ensayo tracción LDPE con 20% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIESTER (20%) | | | |
|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 125'14 | 8'56 | 2'70 |
| 2 | 153'07 | 8'24 | 3'38 |
| 3 | 119'09 | 8'39 | 3'38 |
| 4 | 145'34 | 8'36 | 2'70 |
| 5 | 135'36 | 8'38 | 4'05 |
| Promedio | 135'60 | 8'39 | 3'24 |
| Desv. | 13'98 | 0'11 | 0'57 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 169'10 MPa, una resistencia máxima de 8'81MPa y un alargamiento a la rotura del 1'62%, tal y como se indica en la Tabla IV.67.

Tabla IV.67. Resultados ensayo tracción LDPE con 30% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIESTER (30%) | | | |
|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
| 1 | 178'53 | 8'73 | 2'03 |
| 2 | 171'83 | 8'74 | 1'35 |
| 3 | 160'97 | 9'02 | 1'35 |
| 4 | 166'68 | 8'82 | 1'35 |
| 5 | 167'49 | 8'72 | 2'03 |
| Promedio | 169'10 | 8'81 | 1'62 |
| Desv. | 6'54 | 0'13 | 0'37 |

- f) Tal y como se indica en la Tabla IV.68 y en la Figura 157, se puede apreciar que el módulo elástico se incrementa a medida que el % de carga de lodo con poliéster se aumenta (de 86'89MPa de LDPE sin carga a 97'20 MPa de LDPE con carga del 5%, a 101'76MPa de LDPE con carga del 10%, a 135'60MPa de LDPE con carga del 20%, a 169'10MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que se requiera de mayor tensión para deformar el material, o sea, lo hace más rígido y esto es debido a las

cargas minerales que aporta el lodo. Con respecto a la resistencia máxima, ésta se mantiene prácticamente constante, con apenas una variación del 4'3%, al incrementar el % de carga (de 8'77MPa de LDPE sin carga a 867 MPa de LDPE con carga del 5%, a 8'51 MPa de LDPE con carga del 10%, a 8'39 MPa de LDPE con carga del 20%, a 8'81 MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga no provoca una modificación en el comportamiento elástico del material. Por último y con respecto al alargamiento a la rotura, se aprecia que sigue una tendencia descendente al incrementar la dosis de carga de lodo con urea (de 24'32% de LDPE sin carga a 16'89% de LDPE con carga del 5%, a 10'54% de LDPE con carga del 10%, a 3'24% de LDPE con carga del 20%, a 1'62% de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga hace que el material sea menos dúctil, es decir, que tenga menor deformación relativa hasta su rotura.

Tabla IV.68. Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con poliéster.

| MUESTRAS | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) | % A |
|---------------------------|-----------------------|------------------------|-------|
| LDPE | 86'89 | 8'77 | 24'32 |
| LDPE-Lodo Poliéster (5%) | 97'20 | 8'67 | 16'89 |
| LDPE-Lodo Poliéster (10%) | 101'76 | 8'51 | 10'54 |
| LDPE-Lodo Poliéster (20%) | 135'60 | 8'39 | 3'24 |
| LDPE-Lodo Poliéster (30%) | 169'10 | 8'81 | 1'62 |

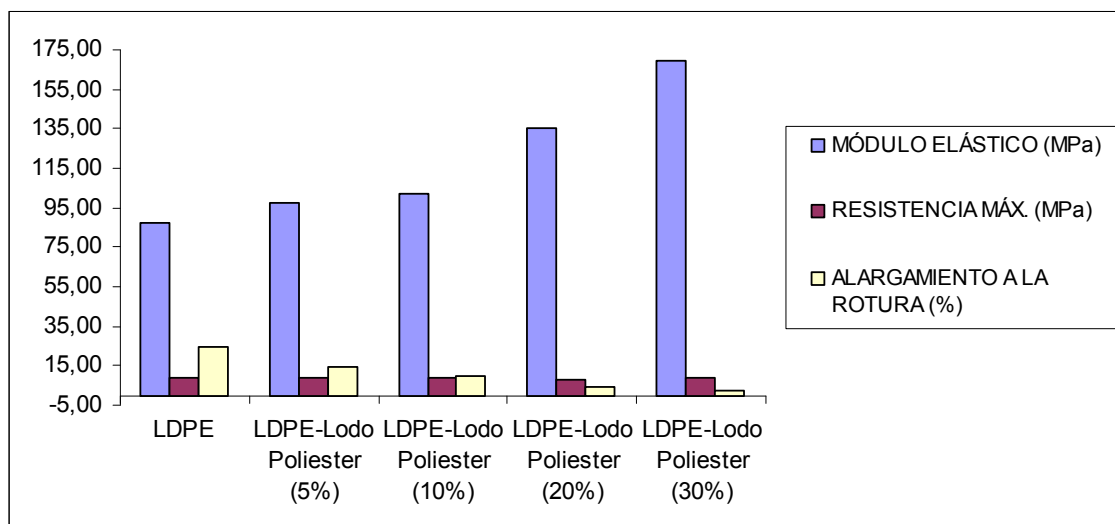


Figura 157. Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con poliéster.

En el **ensayo de flexión** se obtuvieron los siguientes resultados:

- las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen un módulo elástico de 177'62 MPa, una resistencia máxima de 9'38 MPa y una fuerza máxima de 16'68 MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.34.

- b) las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 204'65 MPa, una resistencia máxima de 10'16 MPa y una fuerza máxima de 18'08 MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.69.

Tabla IV.69. Resultados ensayo flexión LDPE con 5% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (5%) | | |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 165'72 | 10'20 |
| 2 | 239'56 | 10'30 |
| 3 | 205'81 | 10'10 |
| 4 | 181'84 | 10'10 |
| 5 | 230'34 | 10'10 |
| Promedio | 204'65 | 10'16 |
| Desv. | 31'29 | 0'09 |

- c) las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 231'72 MPa, una resistencia máxima de 10'64 MPa y una fuerza máxima de 18'94MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.70.

Tabla IV.70. Resultados ensayo flexión LDPE con 10% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (10%) | | |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 227'98 | 10'50 |
| 2 | 279'45 | 10'70 |
| 3 | 224'72 | 10'70 |
| 4 | 176'52 | 10'70 |
| 5 | 249'94 | 10'60 |
| Promedio | 231'72 | 10'64 |
| Desv. | 37'82 | 0'09 |

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 269'096 MPa, una resistencia máxima de 12'18 MPa y una fuerza máxima de 21'68MPa, tal y como se indica en la en la Tabla IV.71.

Tabla IV.71. Resultados ensayo flexión LDPE con 20% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (20%) | | |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 242'14 | 12'10 |
| 2 | 274'69 | 12'30 |
| 3 | 319'76 | 12'30 |

| | | |
|-----------------|---------------|--------------|
| 4 | 250'03 | 12'10 |
| 5 | 258'85 | 12'10 |
| Promedio | 269'09 | 12'18 |
| Desv. | 30'79 | 0'11 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen un módulo elástico de 327'48 MPa, una resistencia máxima de 13'62 MPa y una fuerza máxima de 24'20MPa, tal y como se indica en la Tabla IV.72.

Tabla IV.72. Resultados ensayo flexión LDPE con 30% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (30%) | | |
|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PROBETA | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
| 1 | 296'78 | 13'80 |
| 2 | 338'26 | 13'70 |
| 3 | 331'86 | 13'50 |
| 4 | 360'48 | 13'70 |
| 5 | 310'04 | 13'40 |
| Promedio | 327'48 | 13'62 |
| Desv. | 24'85 | 0'16 |

- f) Tal y como se indica en la Tabla IV.73, se puede apreciar que en la flexión el módulo elástico se incrementa considerablemente (un 84% según la Figura 158) a medida que aumentamos la carga de lodo con poliéster (de 177'62MPa de LDPE sin carga a 204'65 MPa de LDPE con carga del 5%, a 231'72MPa de LDPE con carga del 10%, a 269'09MPa de LDPE con carga del 20%, a 327'48MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que se requiera de mayor tensión para deformar el material, o sea, lo hace más rígido y esto es debido a las cargas minerales que aporta el lodo. Con respecto a la resistencia máxima se aprecia que aumenta (un 45% según la Figura 159) al incrementar el % de carga (de 9'38MPa de LDPE sin carga a 10'16 MPa de LDPE con carga del 5%, a 10'64 MPa de LDPE con carga del 10%, a 12'18 MPa de LDPE con carga del 20%, a 13'62 MPa de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que el material requiera mayor tensión para romperse, o sea, lo hace más resistente a la rotura por flexión.

Tabla IV.73. Evolución parámetros flexión con diversos % de carga de lodo con poliéster.

| MUESTRAS | MÓDULO ELÁSTICO (MPa) | RESISTENCIA MÁX. (MPa) |
|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| LDPE | 177'62 | 9'38 |
| LDPE-Lodo Poliéster (5%) | 204'65 | 10'16 |
| LDPE-Lodo Poliéster (10%) | 231'72 | 10'64 |
| LDPE-Lodo Poliéster (20%) | 269'09 | 12'18 |
| LDPE-Lodo Poliéster (30%) | 327'48 | 13'62 |

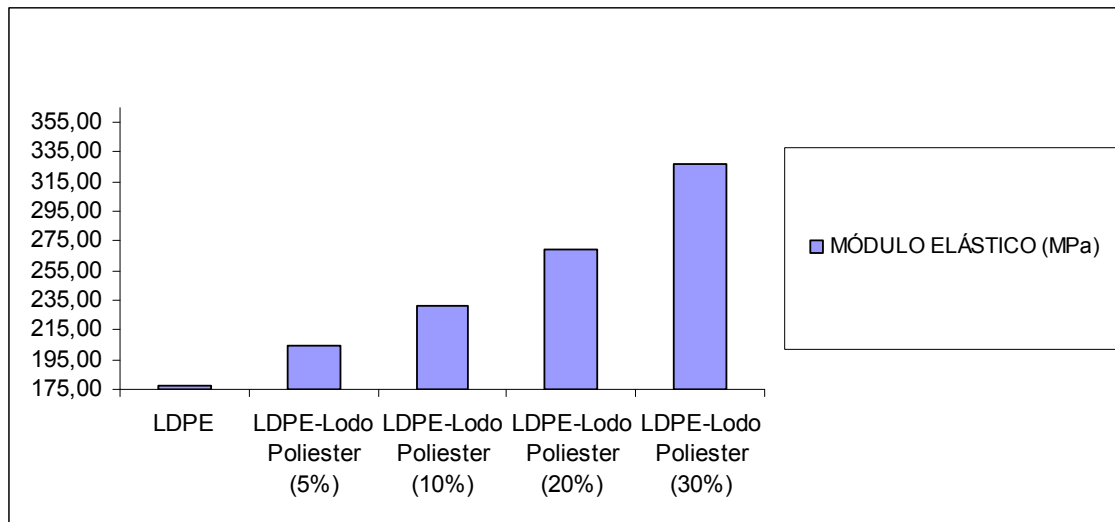


Figura 158. Evolución parámetro módulo elástico de flexión con diversos % de carga de lodo con poliéster

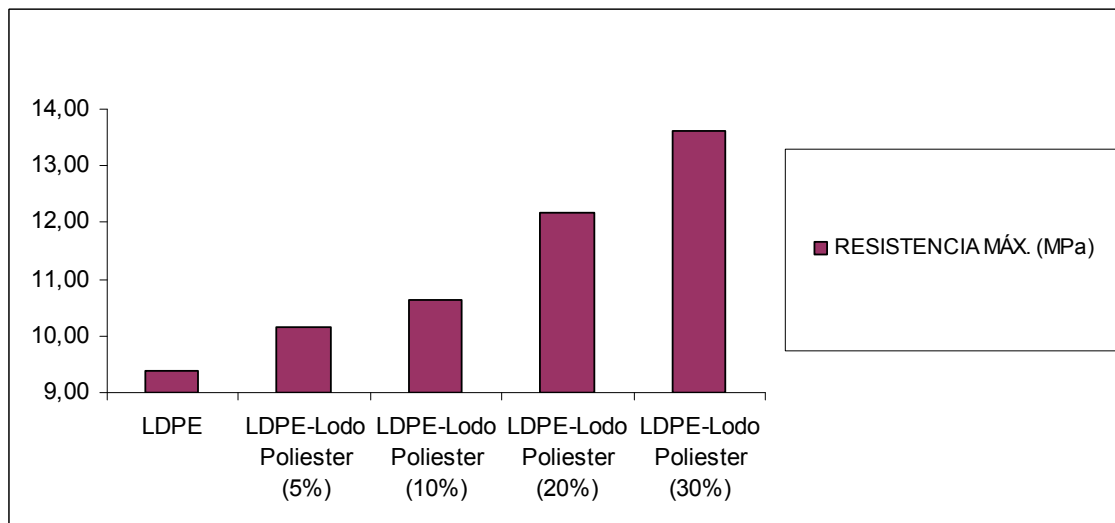


Figura 159. Evolución parámetro resistencia máxima de flexión con diversos % de carga de lodo con poliéster

En el **ensayo de impacto (CHARPY)** con entalla, se obtuvieron los siguientes resultados:

- a) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), para las probetas de LDPE sin carga no se puede calcular la resiliencia, ya que este material no llega a romper.

- b) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen una resiliencia de 12'92 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.74.

Tabla IV.74. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 5% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIESTER (5%) | | | |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm ²) | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
| 1 | 0'49 | 40 | 12'25 |
| 2 | 0'51 | 40 | 12'75 |
| 3 | 0'55 | 40 | 13'75 |
| Promedio | | | 12'92 |
| Desv. | | | 0'76 |

- c) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen una resiliencia de 7'08 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.75.

Tabla IV.75. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 10% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIESTER (10%) | | | |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm ²) | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
| 1 | 0'30 | 40 | 7'50 |
| 2 | 0'27 | 40 | 6'75 |
| 3 | 0'28 | 40 | 7'00 |
| Promedio | | | 7'08 |
| Desv. | | | 0'38 |

- d) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen una resiliencia de 3'75 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.76.

Tabla IV.76. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 20% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIESTER (20%) | | | |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm ²) | RESILIENCIA (KJ/m ²) |
| 1 | 0'15 | 40 | 3'75 |
| 2 | 0'15 | 40 | 3'75 |
| 3 | 0'15 | 40 | 3'75 |

| | |
|-----------------|-------------|
| Promedio | 3'75 |
| Desv. | 0 |

- e) Para una sección de fractura de 4 mm de espesor por 10 mm de ancho (área de 40 mm²), las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen una resiliencia de 2'58 kJ/m², tal y como se indica en la Tabla IV.77.

Tabla IV.77. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 30% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (30%) | | | |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| PROBETA | ENERGÍA ABSORBIDA (J) | ÁREA (mm²) | RESILIENCIA (KJ/m²) |
| 1 | 0'10 | 40 | 2'50 |
| 2 | 0'11 | 40 | 2'75 |
| 3 | 0'10 | 40 | 2'50 |
| Promedio | | | 2'58 |
| Desv. | | | 0'14 |

- f) Tal y como se indica en la Tabla IV.78, se puede apreciar que el material de partida (LDPE sin cargas) no rompe por impacto, sin embargo al añadirle lodo de vibrado como carga si lo hace, y la resiliencia medida del material disminuye considerablemente (un 80% según la Figura 160) al aumentar la carga de lodo de vibrado (de 12'92 KJ/m² de LDPE con carga del 5%, a 7'08 KJ/m² de LDPE con carga del 10%, a 3'75 KJ/m² de LDPE con carga del 20%, a 2'58 KJ/m² de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que se requiera de menor energía en el impacto para romper el material por la entalla, o sea, lo hace más frágil ante el impacto.

Tabla IV.78. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con poliéster.

| MUESTRAS | RESILIENCIA (KJ/m²) |
|---------------------------|---------------------------------------|
| LDPE | - |
| LDPE-Lodo Poliéster (5%) | 12'92 |
| LDPE-Lodo Poliéster (10%) | 7'08 |
| LDPE-Lodo Poliéster (20%) | 3'75 |
| LDPE-Lodo Poliéster (30%) | 2'58 |

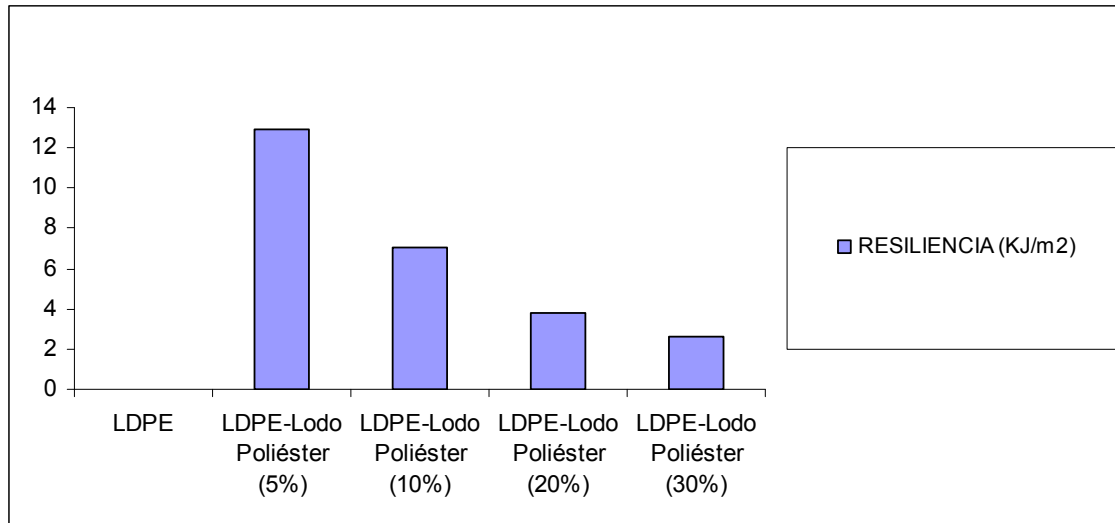


Figura 160. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con poliéster.

En el **ensayo de dureza SHORE D** se obtuvieron los siguientes resultados:

- las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen una dureza shore de 36'66, tal y como se indica en la Tabla IV.45.
- las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 37'60, tal y como se indica en la Tabla IV.79.

Tabla IV.79. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 5% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (5%) | |
|----------------------------|--------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 38 |
| 2 | 37 |
| 3 | 38 |
| 4 | 37 |
| 5 | 38 |
| Promedio | 37'60 |
| Desv. | 0'55 |

- las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 39'60, tal y como se indica en la Tabla IV.80.

Tabla IV.80. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 10% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (10%) | |
|-----------------------------|--------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 39 |
| 2 | 40 |
| 3 | 40 |

| | |
|-----------------|--------------|
| 4 | 40 |
| 5 | 39 |
| Promedio | 39'60 |
| Desv. | 0'55 |

- d) las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 43'40, tal y como se indica en la Tabla IV.81.

Tabla IV.81. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 20% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (20%) | |
|------------------------------------|---------------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 42 |
| 2 | 42 |
| 3 | 42 |
| 4 | 42 |
| 5 | 41 |
| Promedio | 41'80 |
| Desv. | 0'45 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen una dureza shore de 43'40, tal y como se indica en la Tabla IV.82.

Tabla IV.82. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 30% carga de lodo poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (30%) | |
|------------------------------------|---------------------|
| PROBETA | DUREZA SHORE |
| 1 | 44 |
| 2 | 43 |
| 3 | 43 |
| 4 | 43 |
| 5 | 44 |
| Promedio | 43'40 |
| Desv. | 0'55 |

- g) Tal y como se indica en la Tabla IV.83, se puede apreciar que el material de partida (LDPE sin cargas) tiene una dureza shore de 36'60. Al incrementar la carga de lodo de vibrado esta dureza también aumenta (un 15% según la Figura 161, de 37'60 de LDPE con carga del 5%, a 39'60 de LDPE con carga del 10%, a 41'80 de LDPE con carga del 20%, a 43'40 de LDPE con carga del 30%), lo cual indica que el incremento de la carga provoca que el material sea más duro y presente mayor dificultad para ser rallado.

Tabla IV.83. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con poliéster.

| MUESTRAS | DUREZA SHORE |
|---------------------------|--------------|
| LDPE | 36'60 |
| LDPE-Lodo Poliéster (5%) | 37'60 |
| LDPE-Lodo Poliéster (10%) | 39'60 |
| LDPE-Lodo Poliéster (20%) | 41'80 |
| LDPE-Lodo Poliéster (30%) | 43'40 |

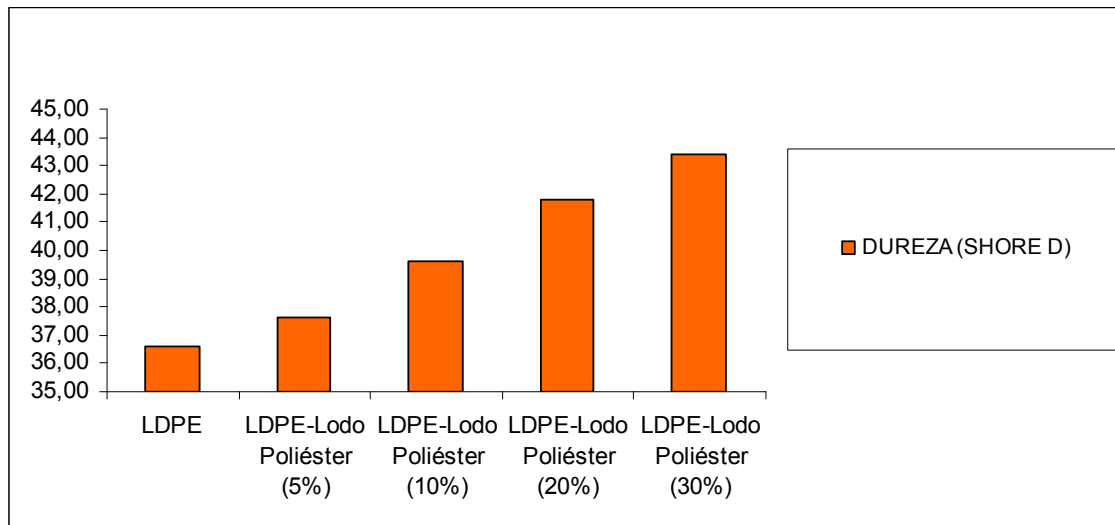


Figura 161. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con poliéster.

COMPORTAMIENTO TÉRMICO

En la Figura 162 se representa al **análisis calorimétrico** de las muestras ensayadas, en el que destacan los siguientes resultados:

- Este ensayo se ha llevado a cabo sobre láminas de LDPE ya inyectadas y no sobre la granza, para observar el comportamiento del producto final, ya que durante el proceso de inyección podrían verse afectadas propiedades térmicas y estructurales del material. Mediante este tipo de análisis se consigue obtener datos sobre temperaturas de fusión y de degradación.

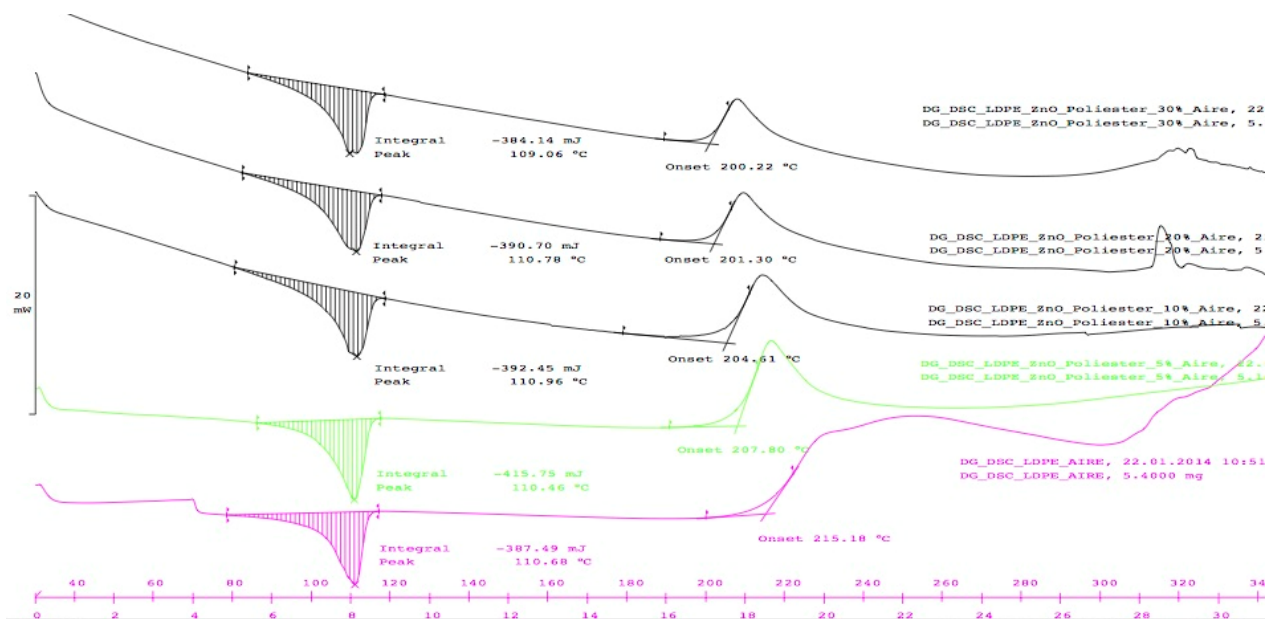


Figura 162. Análisis calorimétrico de las muestras con diversos % de carga de lodos con poliéster.

- b) En color rosa se representa el comportamiento del LDPE sin cargas. Destaca una curva endotérmica característica de los procesos de fusión en polímeros y cuyo pico se sitúa en torno a los 110 °C, temperatura que corresponde a la temperatura de fusión teórica de un LDPE. Además se aprecia que a partir de 215'18 °C, existe una formación similar a un pico exotérmico como consecuencia del inicio de la degradación del material.
- c) En diversos colores se aprecia el comportamiento calorimétrico de las diversas muestras de material. Tal y como se indica en la Tabla IV.84, la temperatura de fusión para todas las muestras se mantiene prácticamente constante con apenas una variación 0'6 °C (Figura 163) con respecto a la muestra de referencia LDPE. Con respecto a la temperatura de degradación se aprecia una tendencia descendente muy ligera (apenas un 6'95%, Figura 164) a medida que se incrementa la carga de lodo de vibrado (el LDPE degrada a 215'18 °C, el LDPE con carga de 5% de lodo de vibrado degrada a los 207'80 °C, el LDPE con carga de 10% de lodo de vibrado degrada a los 204'61 °C, el LDPE con carga de 20% de lodo de vibrado degrada a los 201'30 °C y el LDPE con carga de 30% de lodo de vibrado degrada a los 200'22 °C). Esto implica que la temperatura de fusión apenas sufre modificación y que el material tiende a degradarse a menor temperatura a medida que incrementamos la carga de lodo de vibrado y esto es debido a la composición mineralógica del mismo.

Tabla IV.84. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con poliéster.

| MUESTRAS | TEMPERATURA FUSIÓN (°C) | TEMPERATURA DEGRADACIÓN (°C) |
|---------------------------|-------------------------|------------------------------|
| LDPE | 110'68 | 215'18 |
| LDPE-Lodo Poliéster (5%) | 110'46 | 207'80 |
| LDPE-Lodo Poliéster (10%) | 110'96 | 204'61 |
| LDPE-Lodo Poliéster (20%) | 110'78 | 201'30 |
| LDPE-Lodo Poliéster (30%) | 109'06 | 200'22 |

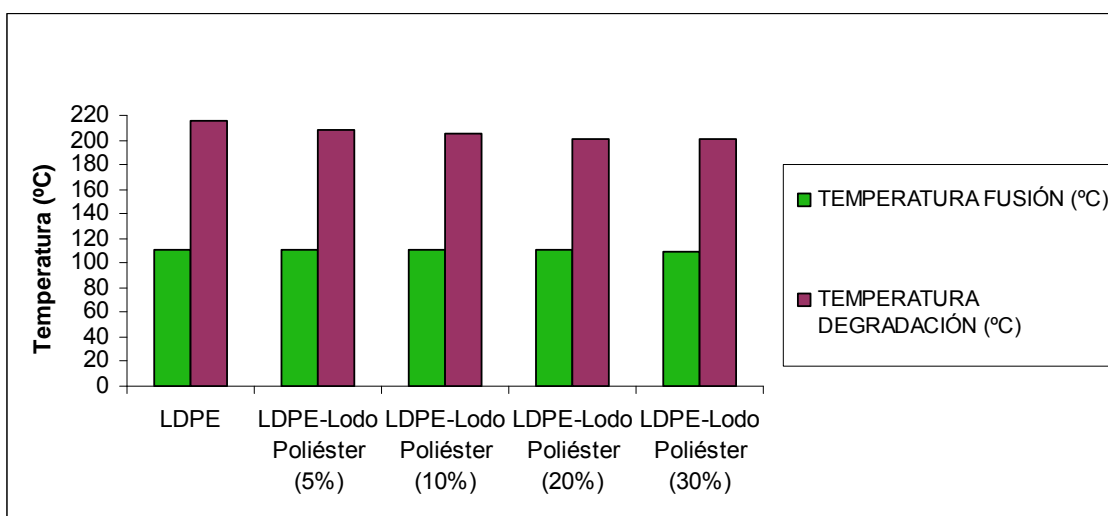


Figura 163. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con poliéster.

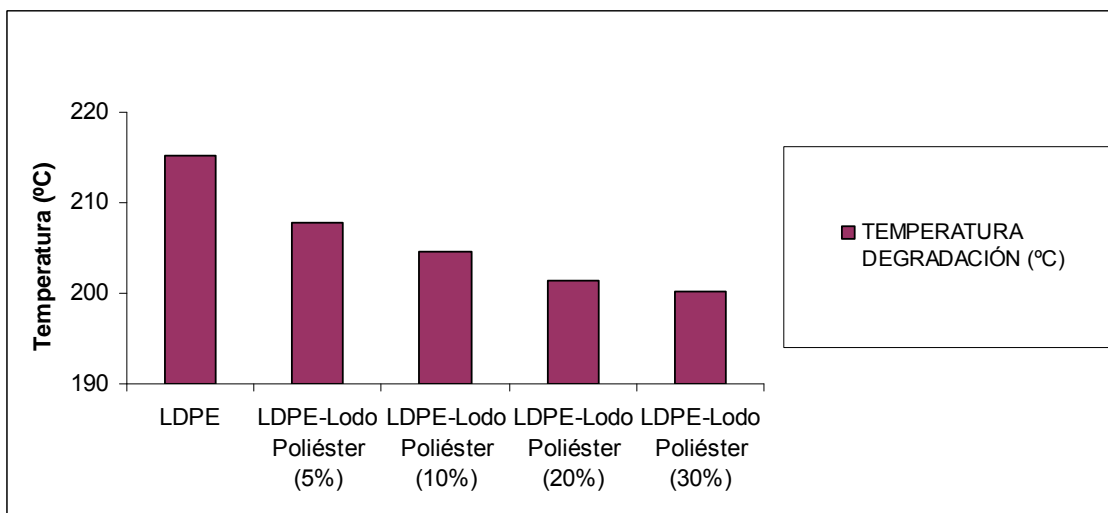


Figura 164. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con poliéster: detalle temperatura degradación.

En la Tabla IV.85 se representan los resultados del **análisis calorimétrico de la degradación por exposición al simulador solar** de las muestras ensayadas, en el que destacan los siguientes resultados:

- a) Este ensayo se ha llevado a cabo sobre láminas de LDPE ya inyectadas y no sobre la granza, para observar el comportamiento del producto final, ya que durante el proceso de inyección podrían verse afectadas propiedades térmicas y estructurales del material. Mediante este tipo de análisis se consigue obtener datos sobre temperaturas de degradación. Para ello se han sometido las diversas muestras a diferentes tiempos de exposición UV en el simulador solar.
- b) La temperatura de degradación del LDPE sin carga no demuestra una tendencia clara con respecto al tiempo de exposición solar (el LDPE degrada a 215'18 °C sin exposición solar, a los 208'92 °C a 10 h de exposición solar, a los 214'31 °C a 20 h de exposición solar, a los 212'81 °C a 30 h de exposición solar y a los 209'38 °C a 40 h de exposición solar).
- c) La temperatura de degradación del LDPE con 5% de carga demuestra una tendencia claramente descendente con respecto al tiempo de exposición solar (degrada a 207'80 °C sin exposición solar, a los 187'55 °C a 10 h de exposición solar, a los 187'23 °C a 20 h de exposición solar, a los 184'21 °C a 30 h de exposición solar y a los 182'61 °C a 40 h de exposición solar).
- d) La temperatura de degradación del LDPE con 10% de carga demuestra una tendencia claramente descendente con respecto al tiempo de exposición solar si comparamos las muestras sin y con exposición solar (degrada a 204'61 °C sin exposición solar, a los 176'76 °C a 10 h de exposición solar, a los 177'88 °C a 20 h de exposición solar, a los 179'05 °C a 30 h de exposición solar y a los 179'66 °C a 40 h de exposición solar).
- e) La temperatura de degradación del LDPE con 20% de carga demuestra una tendencia claramente descendente con respecto al tiempo de exposición solar si comparamos las muestras sin y con exposición solar (degrada a 201'30 °C sin exposición solar, a los 175'69 °C a 10 h de exposición solar, a los 179'53 °C a 20 h de exposición solar, a los 182'88 °C a 30 h de exposición solar y a los 181'35 °C a 40 h de exposición solar).
- f) La temperatura de degradación del LDPE con 30% de carga demuestra una tendencia claramente descendente con respecto al tiempo de exposición solar si comparamos las muestras sin y con exposición solar (degrada a 200'22 °C sin exposición solar, a los 176'61 °C a 10 h de exposición solar, a los 178'12 °C a 20 h de exposición solar, a los 182'14 °C a 30 h de exposición solar y a los 183'92 °C a 40 h de exposición solar).
- g) Se aprecian algunas medidas comentadas en los puntos anteriores, que rompen tendencias y que se asocian a errores en la metodología experimental a la hora de preparar las probetas. Sin embargo se aprecia una clara tendencia

descendente (Figura 165) de la temperatura de degradación al incrementar hasta el 5% de carga de lodo de vibrado y al incrementar el tiempo a la exposición del simulador solar, y a partir de 10% de carga de lodo de vibrado, se invierte la tendencia con el tiempo de exposición solar, de modo que se varia la estabilidad del material.

Tabla IV.85. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con poliéster.

| MUESTRAS | TEMPERATURA DEGRADACIÓN (°C) | | | | |
|---------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0h exposición solar | 10h exposición solar | 20h exposición solar | 30h exposición solar | 40h exposición solar |
| LDPE | 215'18 | 208'92 | 214'31 | 212'81 | 209'38 |
| LDPE-Lodo Poliéster (5%) | 207'80 | 187'55 | 187'23 | 184'21 | 182'61 |
| LDPE-Lodo Poliéster (10%) | 204'61 | 176'76 | 177'88 | 179'05 | 179'66 |
| LDPE-Lodo Poliéster (20%) | 201'30 | 175'69 | 179'53 | 182'88 | 181'35 |
| LDPE-Lodo Poliéster (30%) | 200'22 | 176'61 | 178'12 | 182'14 | 183'92 |

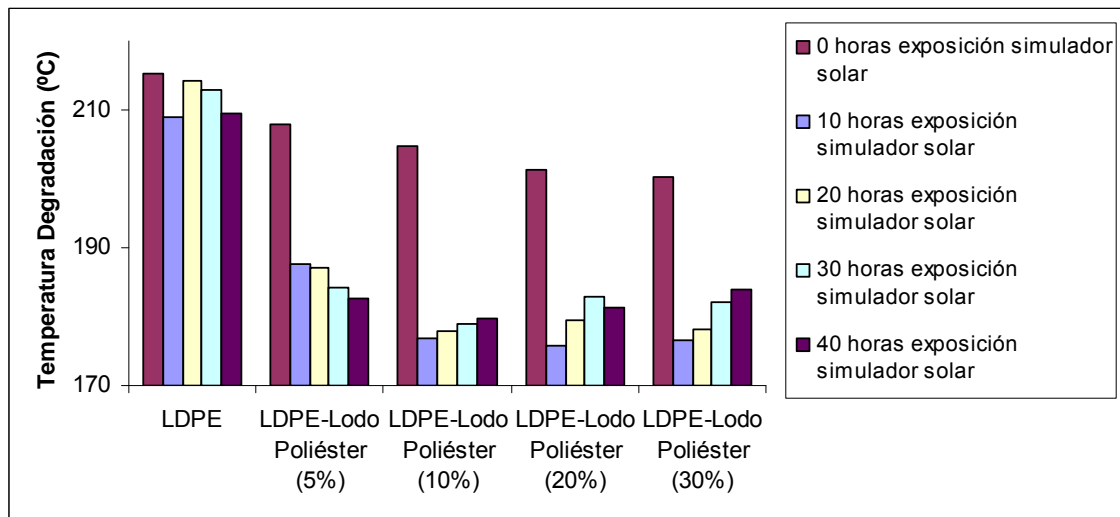


Figura 165. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con poliéster.

COMPORTAMIENTO COLORIMÉTRICO

En el **ensayo de medición de color** se obtuvieron los siguientes resultados:

- las probetas de LDPE sin carga, como promedio tienen una luminosidad (L^*) de 58'70, una saturación (a^*) de -0'83 y un tono (b^*) de -4'89, tal y como se indica en la Tabla IV.53.
- las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L^*) de 49'10, una saturación (a^*) de -3'98 y un tono (b^*) de 2'30, tal y como se indica en la Tabla IV.86.

Tabla IV.86. Resultados ensayo medición color LDPE con 5% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (5%) | | | |
|----------------------------|--------------|--------------|-------------|
| PROBETA | L^* | a^* | b^* |
| 1 | 49'17 | -4'02 | 2'29 |
| 2 | 49'05 | -3'96 | 2'27 |
| 3 | 49'00 | -3'94 | 2'40 |
| 4 | 49'07 | -4'00 | 2'27 |
| 5 | 49'21 | -3'98 | 2'26 |
| Promedio | 49'10 | -3'98 | 2'30 |

- las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L^*) de 45'91, una saturación (a^*) de -4'45 y un tono (b^*) de 2'78, tal y como se indica en la Tabla IV.87.

Tabla IV.87. Resultados ensayo medición color LDPE con 10% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (10%) | | | |
|-----------------------------|--------------|--------------|-------------|
| PROBETA | L^* | a^* | b^* |
| 1 | 46'07 | -4'45 | 2'72 |
| 2 | 45'89 | -4'40 | 2'80 |
| 3 | 45'82 | -4'45 | 2'78 |
| 4 | 45'92 | -4'44 | 2'79 |
| 5 | 45'85 | -4'49 | 2'81 |
| Promedio | 45'91 | -4'45 | 2'78 |

- las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L^*) de 44'49, una saturación (a^*) de -4'29 y un tono (b^*) de 2'71, tal y como se indica en la Tabla IV.88.

Tabla IV.88. Resultados ensayo medición color LDPE con 20% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (20%) | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|-------------|
| PROBETA | L* | a* | b* |
| 1 | 44'58 | -4'28 | 2'67 |
| 2 | 44'38 | -4'26 | 2'73 |
| 3 | 44'73 | -4'25 | 2'62 |
| 4 | 44'45 | -4'33 | 2'73 |
| 5 | 44'29 | -4'31 | 2'80 |
| Promedio | 44'49 | -4'29 | 2'71 |

- e) las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, como promedio tienen una luminosidad (L*) de 43'90, una saturación (a*) de -4'10 y un tono (b*) de 2'38, tal y como se indica en la Tabla IV.89.

Tabla IV.89. Resultados ensayo medición color LDPE con 30% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (30%) | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|-------------|
| PROBETA | L* | a* | b* |
| 1 | 43'89 | -4'14 | 2'45 |
| 2 | 43'79 | -4'11 | 2'40 |
| 3 | 43'98 | -4'15 | 2'41 |
| 4 | 43'89 | -4'09 | 2'33 |
| 5 | 43'94 | -4'02 | 2'33 |
| Promedio | 43'90 | -4'10 | 2'38 |

- f) Tal y como se indica en la Tabla IV.90, se puede apreciar que el material de partida (LDPE sin cargas) tiene condiciones de color de luminosidad (L*) de 58'70, de saturación (a*) de -0'83 y de tono (b*) de -4'89. Al incrementar la carga de lodo de vibrado estos parámetros varían de forma diferente. Por ejemplo la luminosidad (L*) disminuye considerablemente (de 49'10 de LDPE con carga del 5%, a 45'91 de LDPE con carga del 10%, a 44'49 de LDPE con carga del 20%, a 43'90 de LDPE con carga del 30%) debido a la composición de los propios lodos, aunque hay una estabilización a partir 20% de carga (Figura 166). Por otra parte la saturación (a*) del material disminuye (Figura 167) considerablemente (de -3'98 de LDPE con carga del 5%, a -4'45 de LDPE con carga del 10%, a -4'29 de LDPE con carga del 20%, a -4'10 de LDPE con carga del 30%). Por último el tono (b*) del material también aumenta (Figura 168), pero describiendo una curva con un máximo para la carga del 10% para posteriormente volver a disminuir tendencialmente (de -3'98 de LDPE con carga del 5%, a -4'45 de LDPE con carga del 10%, a -4'29 de LDPE con carga del 20%, a -4'10 de LDPE con carga del 30%). Estos resultados demuestran que el incrementar las cargas de lodos de vibrado con urea provoca una disminución clara de luminosidad del material, así como a una aparición de

tonos verdosos y amarillentos y todo ello debido a la composición mineralógica de la carga del lodo de vibrado con restos de poliéster (colorantes cromófora del poliéster de las moletas de vibrado).

Tabla IV.90. Evolución parámetros color con diversos % de carga de lodo con poliéster.

| MUESTRAS | L* | a* | b* |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| LDPE | 58'70 | -0'83 | -4'89 |
| LDPE-Lodo Poliéster (5%) | 49'10 | -3'98 | 2'30 |
| LDPE-Lodo Poliéster (10%) | 45'91 | -4'45 | 2'78 |
| LDPE-Lodo Poliéster (20%) | 44'49 | -4'29 | 2'71 |
| LDPE-Lodo Poliéster (30%) | 43'90 | -4'10 | 2'38 |

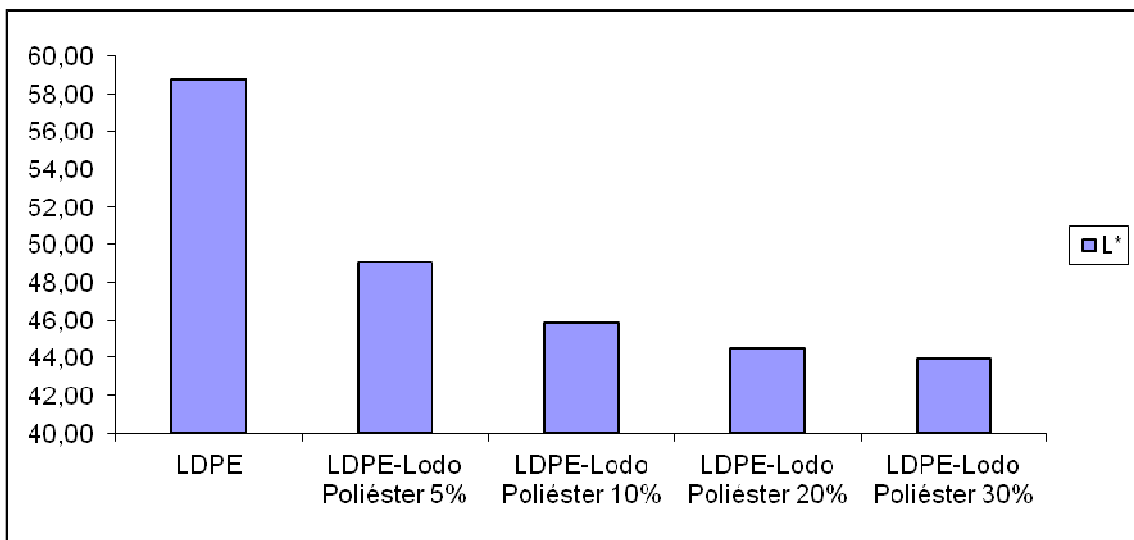


Figura 166. Evolución de la luminosidad (L*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster.

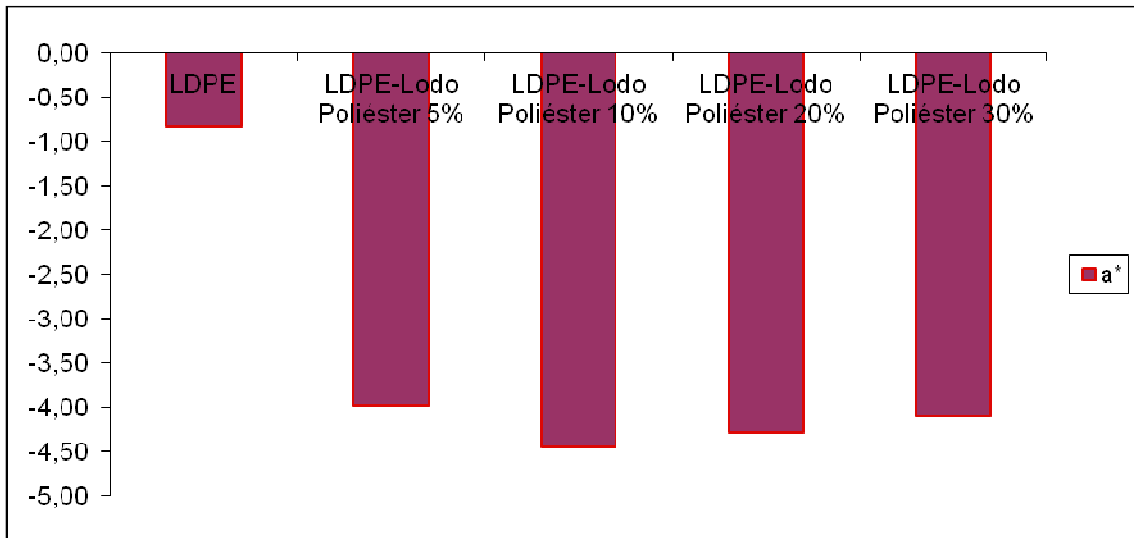


Figura 167. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster.

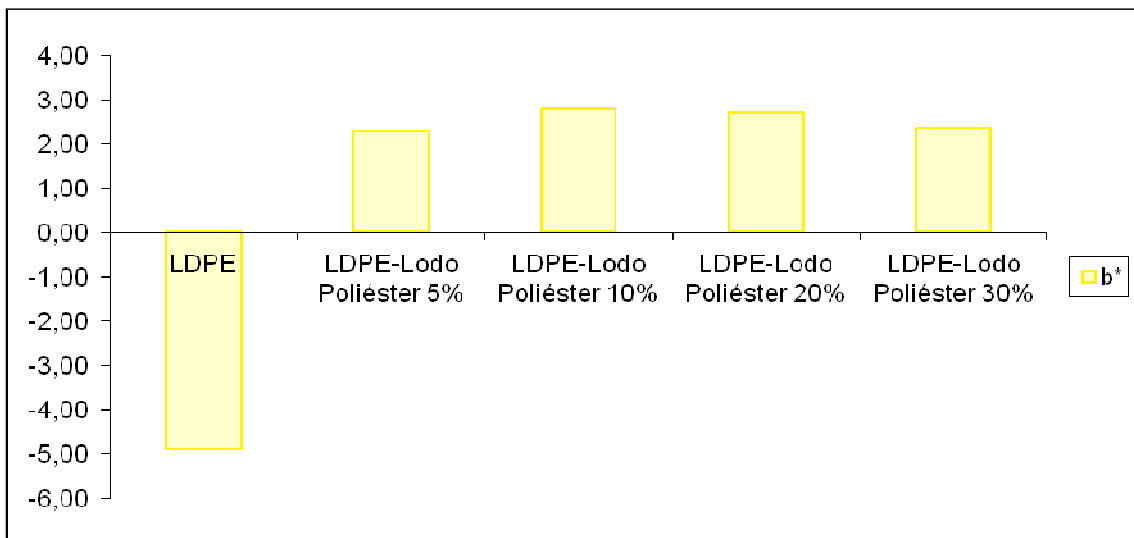


Figura 168. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster.

En el **ensayo de degradación de color por exposición solar** se obtuvieron los siguientes resultados:

- a) Las probetas de LDPE sin carga, apenas presentan afección a los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.59. La luminosidad se puede considerar que se mantiene constante con una ligera tendencia a incrementarse a medida que aumenta el tiempo de exposición solar, entre un rango que varía de 58'70 (tiempo 0 de degradación

solar) hasta 59'96 (tiempo 40h de degradación solar) tal y como se puede apreciar en la Figura 139. La saturación (a^*) se mantiene prácticamente constante dentro de un intervalo entre 0'83-0'87 (Figura 140). Por último el tono (b^*) también se mantiene constante entre un intervalo de entre -4'60 y -4'90 (Figura 141).

- b) Las probetas de LDPE con carga del 5% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.91. La luminosidad experimenta una marcada bajada durante las primeras 10 horas de exposición para posteriormente mantenerse constante (49'10 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 47'92-48'24 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) tal y como se puede apreciar en la Figura 169. A la saturación (a^*) apenas le afecta la carga de lodo de vibrado, ya que se mantiene prácticamente constante (-3'98 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo máximo de -3'34 a partir de las 10 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 170). Por último el tono (b^*) tiene un comportamiento ascendente, ya que tiene una marcada subida a medida que se incrementa la duración de la exposición solar (2'30 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un valor máximo de 4'50 a partir de las 40 primeras horas de exposición) (Figura 171).

Tabla IV.91. Resultados ensayo degradación color LDPE con 5% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (5%) | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L^* | a^* | b^* |
| 0 | 49'10 | -3'98 | 2'30 |
| 10 | 49'01 | -3'34 | 2'56 |
| 20 | 48'24 | -3'56 | 3'29 |
| 30 | 47'98 | -3'64 | 4'04 |
| 40 | 47'92 | -3'60 | 4'50 |

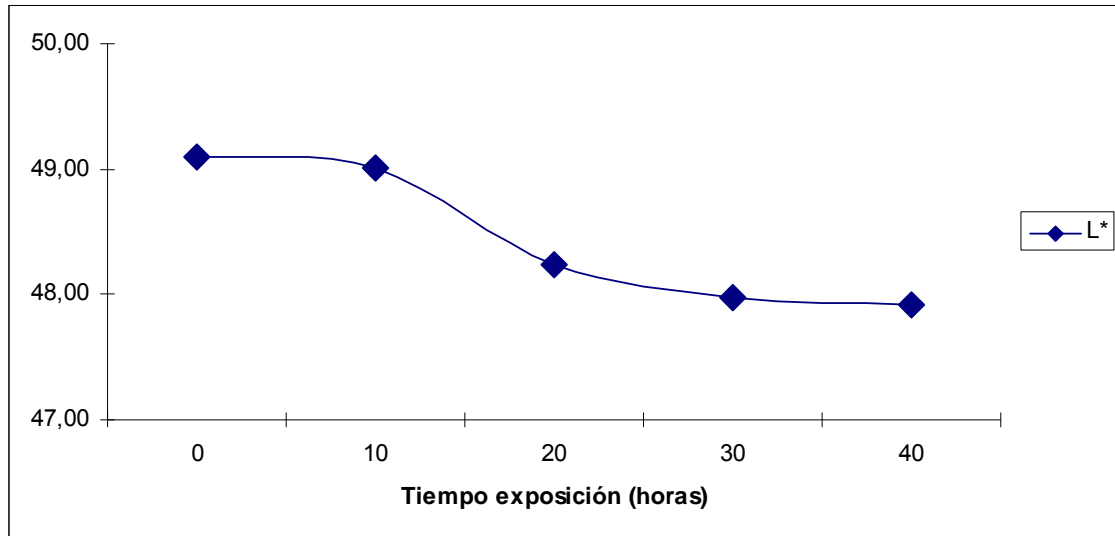


Figura 169. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 5% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

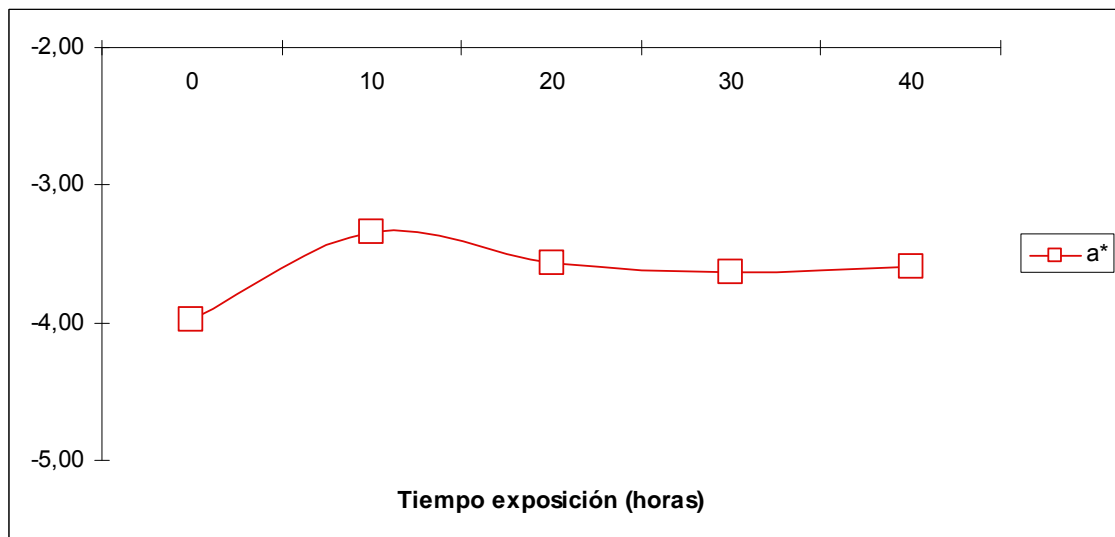


Figura 170. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 5% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

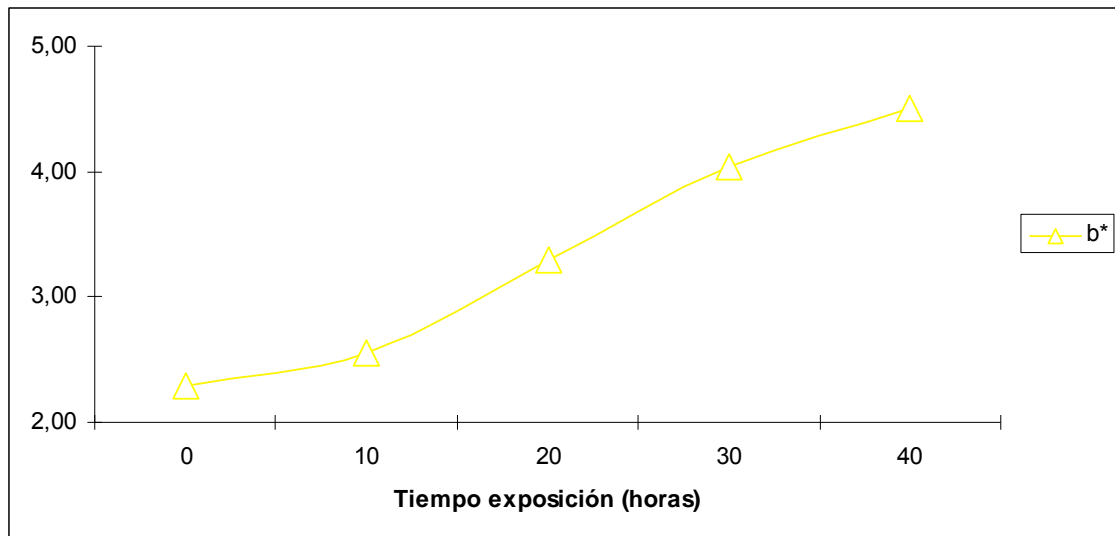


Figura 171. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 5% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- c) Las probetas de LDPE con carga del 10% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.92. La luminosidad experimenta una marcada bajada durante las primeras 20 horas de exposición para posteriormente mantenerse constante (45'91 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 43'97-44'06 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) tal y como se puede apreciar en la Figura 172. A la saturación (a^*) se mantiene prácticamente constante (-4'45 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo -4'09 y -4'21 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 173). Por último el tono (b^*) tiene un comportamiento ascendente (2'78 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un máximo de 4'13 a las 40 horas de exposición) (Figura 174).

Tabla IV.92. Resultados ensayo degradación color LDPE con 10% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (10%) | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L^* | a^* | b^* |
| 0 | 45'91 | -4'45 | 2'78 |
| 10 | 45'22 | -3'70 | 2'87 |
| 20 | 44'06 | -4'09 | 3'22 |
| 30 | 43'97 | -4'20 | 3'80 |
| 40 | 43'99 | -4'21 | 4'13 |

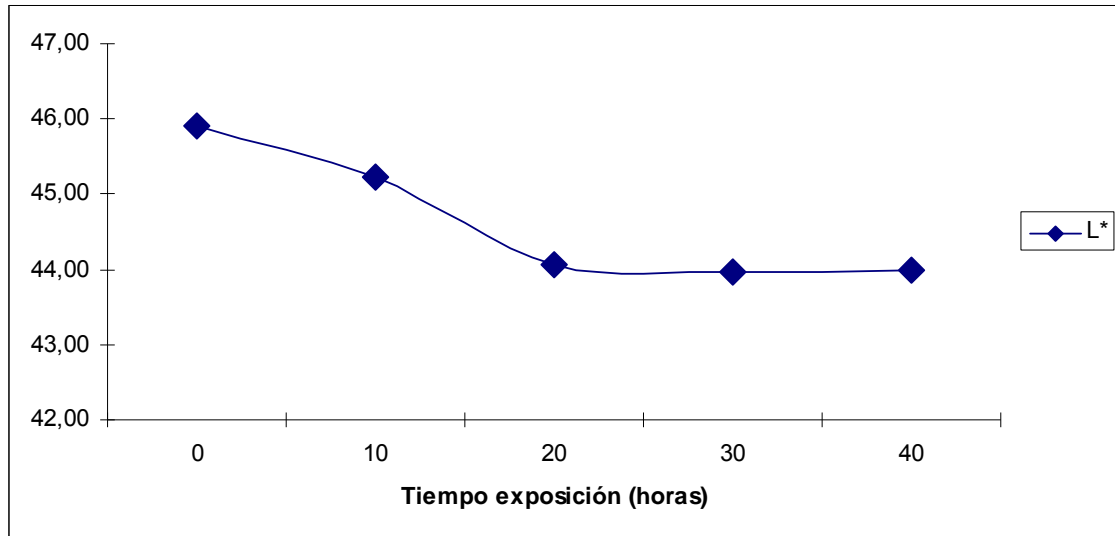


Figura 172. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 10% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

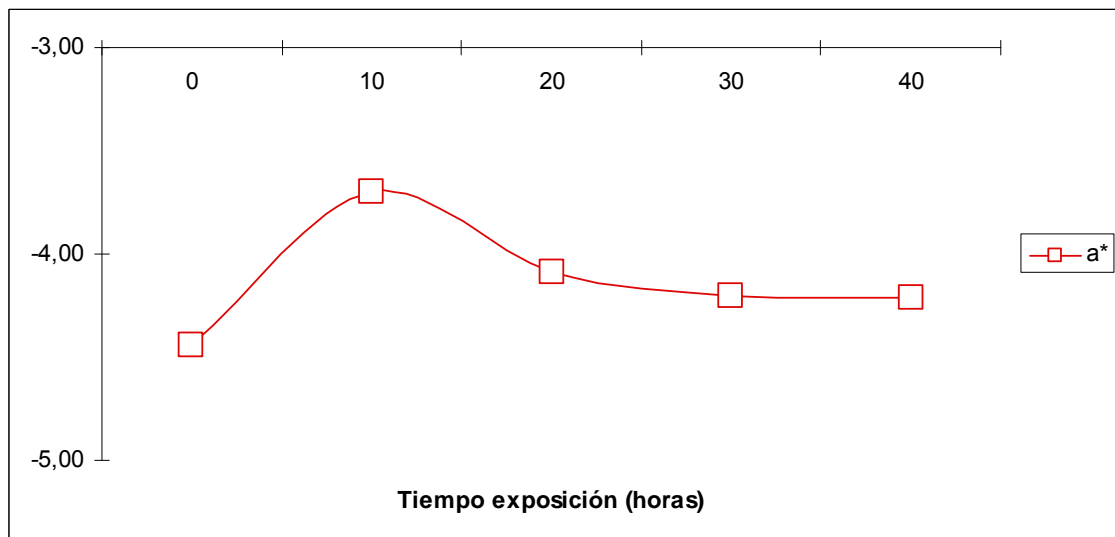


Figura 173. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 10% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

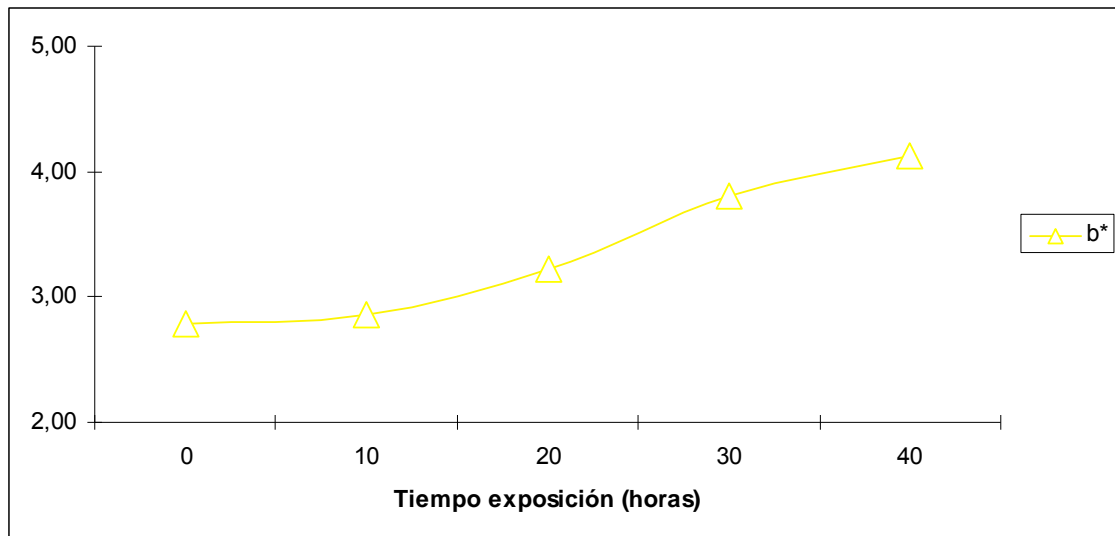


Figura 174. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 10% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- d) Las probetas de LDPE con carga del 20% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.93. La luminosidad experimenta una marcada bajada durante las primeras 20 horas de exposición para posteriormente mantenerse constante (44'49 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 40'88-41'40 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) tal y como se puede apreciar en la Figura 175. La saturación (a^*) se mantiene prácticamente constante (-4'29 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo -4'17 y -4'25 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 176). Por último el tono (b^*) tiene un comportamiento ascendente, ya que tiene una marcada subida a lo largo del ensayo (2'71 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un valor máximo de 4'20 a las 40 primeras horas de exposición) (Figura 177).

Tabla IV.93. Resultados ensayo degradación color LDPE con 20% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (20%) | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L^* | a^* | b^* |
| 0 | 44'49 | -4'29 | 2'71 |
| 10 | 43'07 | -3'92 | 2'57 |
| 20 | 41'40 | -4'25 | 2'79 |
| 30 | 41'10 | -4'23 | 3'54 |
| 40 | 40'88 | -4'17 | 4'20 |

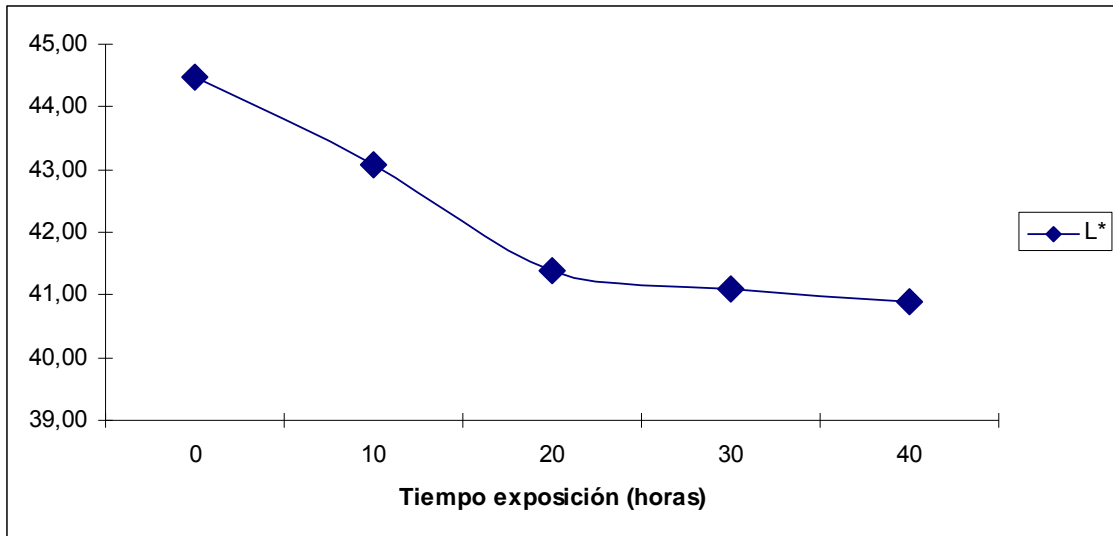


Figura 175. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 20% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

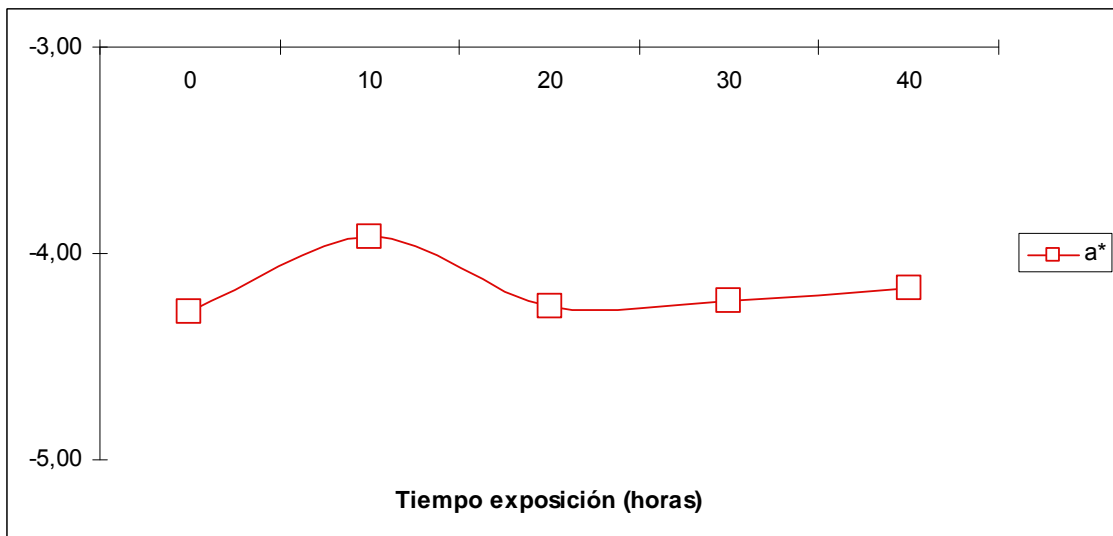


Figura 176. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 20% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

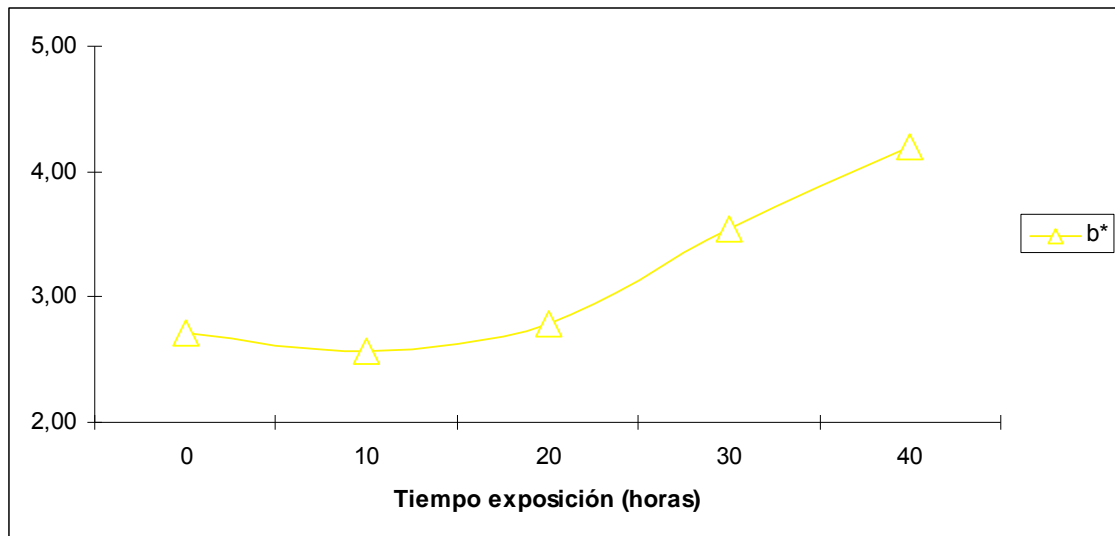


Figura 177. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 20% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar

- e) Las probetas de LDPE con carga del 30% de lodo de vibrado, presentan una afección por el tiempo de exposición a degradación solar de los parámetros de luminosidad (L^*), saturación (a^*) y tono (b^*), tal y como se indica en la Tabla IV.94. La luminosidad experimenta una marcada bajada durante las primeras 20 horas de exposición para posteriormente mantenerse constante (43'90 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo 40'44-40'68 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) tal y como se puede apreciar en la Figura 178. La saturación (a^*) se mantiene prácticamente constante (-4'10 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un intervalo -4'01 y -4'11 a partir de las 20 primeras horas de exposición hasta las 40 horas) (Figura 179). Por último el tono (b^*) tiene un comportamiento ascendente, ya que tiene una marcada subida a lo largo del ensayo (2'38 a tiempo 0 de degradación solar, hasta un valor máximo de 3'79 a las 40 horas de exposición) (Figura 180).

Tabla IV.94. Resultados ensayo degradación color LDPE con 30% carga de lodo con poliéster.

| LDPE – LODO POLIÉSTER (30%) | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| TIEMPO DEGRADACIÓN (h) | L^* | a^* | b^* |
| 0 | 43'90 | -4'10 | 2'38 |
| 10 | 42'21 | -3'95 | 2'49 |
| 20 | 40'68 | -4'08 | 2'63 |
| 30 | 40'44 | -4'01 | 3'12 |
| 40 | 40'57 | -4'11 | 3'79 |

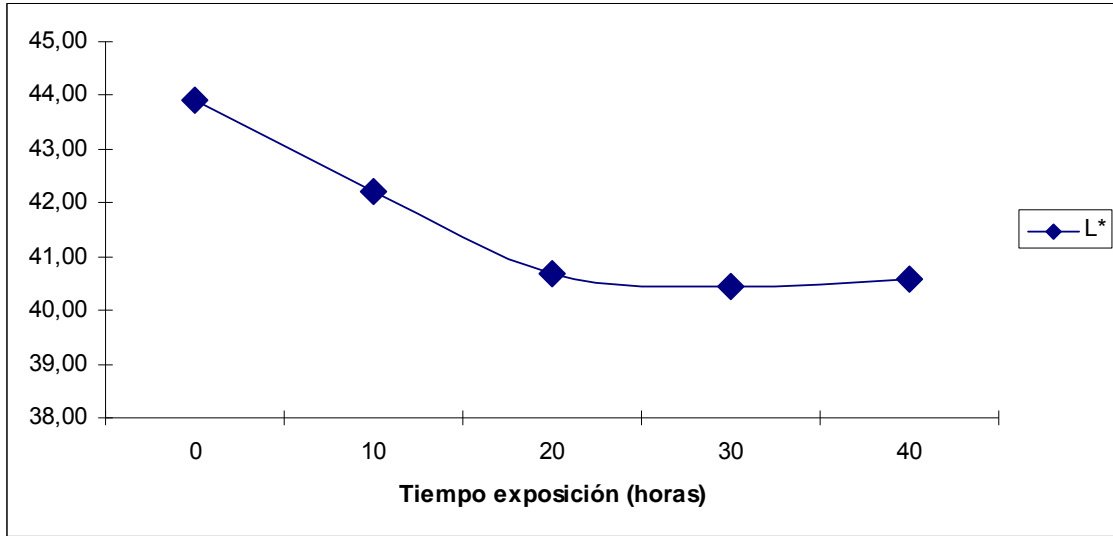


Figura 178. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 30% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

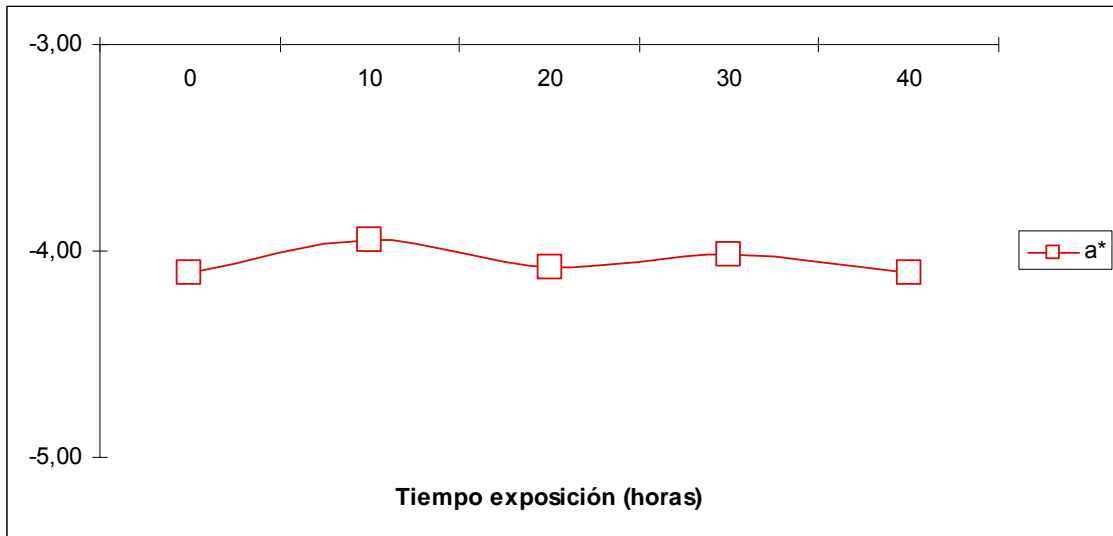


Figura 179. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 30% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

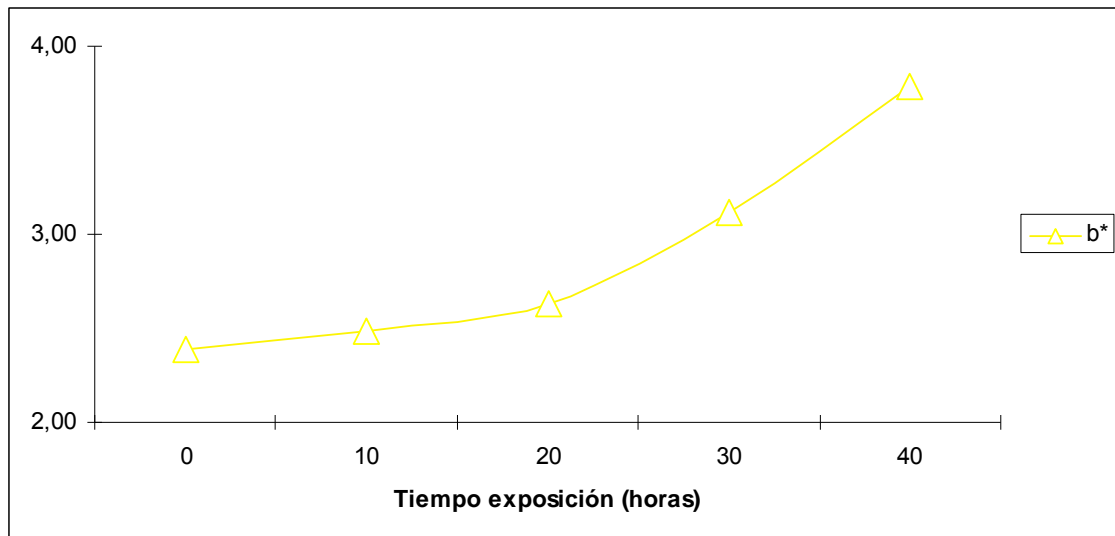


Figura 180. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 30% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar.

- f) Como resumen de lo comentado en este apartado, y tal y como se refleja en la Figura 181, se aprecia que el comportamiento de la luminosidad (L^*) del material con cargas de 5% hasta el 30% es prácticamente el mismo, teniendo una degradación inicial durante las primeras 20 horas para posteriormente mantenerse constante, siempre a unos 10 puntos por debajo del valor de luminosidad de la muestra de LDPE virgen inicial. Esto es indicativo que las especies presentes en el lodo de vibrado disminuyen la luminosidad del material. En cuanto a la saturación (a^*), tal y como se aprecia en la Figura 182, se aprecia que todas las cargas (5%-30%) aunque tienen un punto de partida diferente, tienden a un valor constante con matices de los colores verdosos derivados por las sustancias cromóforas presentes en los lodos (colorantes del las molestas de poliéster principalmente). Además todas se degradan siguiendo la misma tendencia para llegar a un intervalo constante, 3 puntos por debajo de la saturación (a^*) ofrecida por el LDPE virgen, de entre -0,5 y -1. Finalmente y con respecto al tono (b^*), según lo que se puede apreciar en la Figura 183, todas las cargas (5%-30%) tienen un punto de partida diferente que de modo ascendente tiende a los tonos más amarillentos derivados por las sustancias cromóforas presentes en los lodos (colorantes cromóforos de las moletas de poliéster), todas se degradan siguiendo la misma tendencia para llegar a un intervalo similar de entre 2 y 3, muy distinto al del tono (b^*) ofrecido por el LDPE virgen, de alrededor de -5. Con todo esto se puede concluir que con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar todas las mezclas del material tienden a dar los mismos valores cromáticos (verde-amarillentos), pero con menor luminosidad en el caso de utilizar cargas de lodos de vibrado.

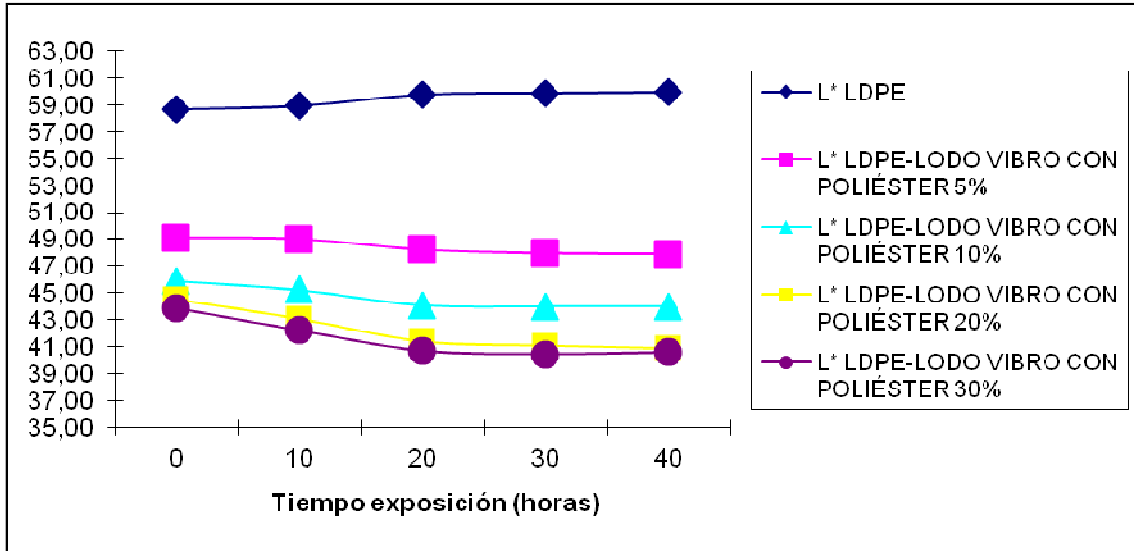


Figura 181. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster y con distintos tiempos de exposición solar en horas.

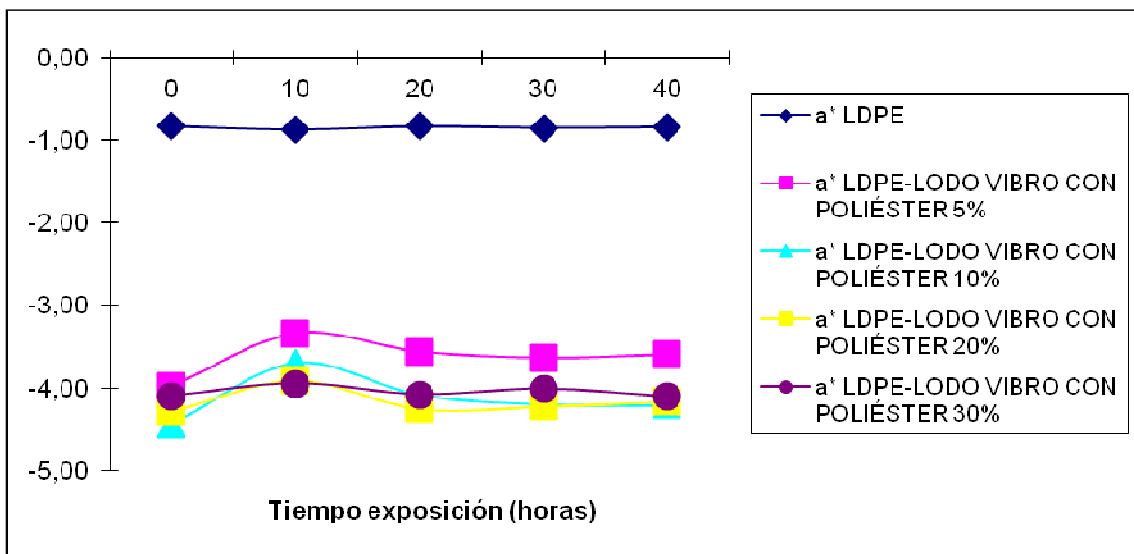


Figura 182. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster y con distintos tiempos de exposición solar en horas.

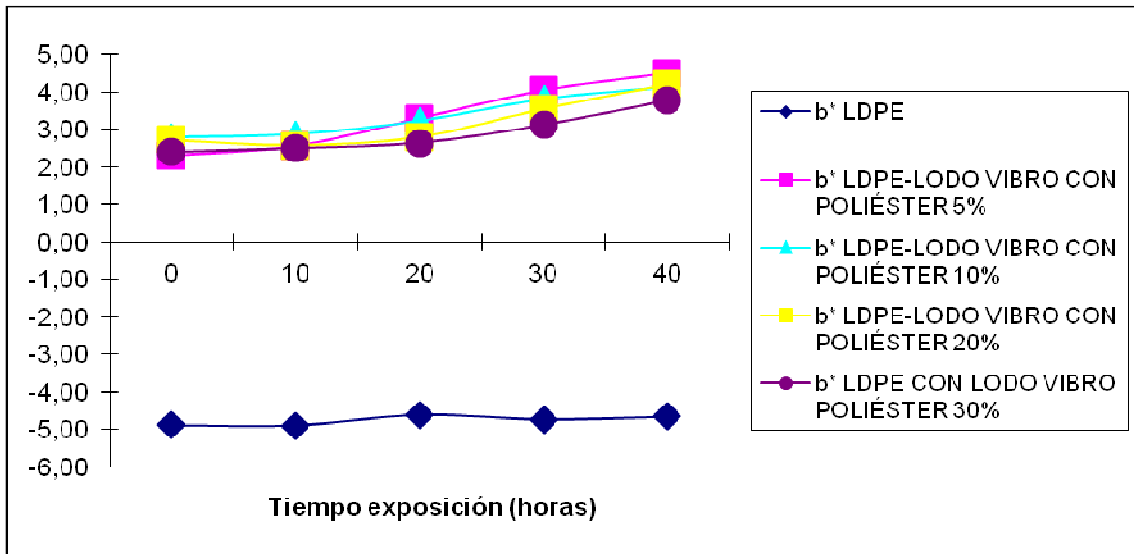


Figura 183. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster y con distintos tiempos de exposición solar en horas.

5.2. Aplicaciones sector cerámico: síntesis de fritas

La caracterización previa del ZnO MUESTRA mostraba los siguientes resultados relacionados con su aplicación en la síntesis de colorantes:

- La presencia de SiO_2 y Al_2O_3 no es conflictiva para la elaboración de fritas, ya que todas incorporan estos elementos.
- Las impurezas más problemáticas son CuO y Fe_2O_3 que son cromóforas y pueden generar coloraciones indeseables en las fritas.

La experimentación llevada a cabo con un tipo de frita (FM-mate) muestran los siguientes resultados:

EN EL PROCESO DE SÍNTESIS:

Las composiciones de las fritas se detallan en la (Tabla IV.95) donde se estima la composición en porcentaje en peso de óxidos.

Tabla IV.95. Composición de las fritas (% en peso).

| ÓXIDO | MATE (FM) |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 42'18 |
| Al ₂ O ₃ | 8'06 |
| B ₂ O ₃ | 6'03 |
| MgO | 2'22 |
| CaO | 10'09 |
| BaO | |
| ZnO | 26'05 |
| Li ₂ O | 0'61 |
| Na ₂ O | 2'61 |
| K ₂ O | 1'49 |
| ZrO ₂ | 0'65 |

Durante la preparación de la mezcla de materias primas (mezclado vía húmeda de las materias primas en un molino de bolas), se comprobó que la menor densidad aparente del ZnO MUESTRA implicaba que era necesario un mayor volumen de molino para procesar la misma cantidad de muestra, pero salvo este hecho, el procesado no presentó diferencias.

La fusión de las muestras de frita FM se realizó a 1500 °C. Se realizaron dos fusiones de cada frita para disponer de suficiente cantidad de material para llevar a cabo todos los ensayos previstos.

En todos los casos se obtuvo un líquido lo suficientemente fluido para que el vaciado del crisol se llevase a cabo sin dificultades, por lo que no se apreció ninguna influencia del tipo de óxido de zinc utilizado sobre la viscosidad del fundido.

Al comparar el aspecto de las fritas sintetizadas se apreciaron diferencias importantes en su aspecto, ya que la frita FMA (con ZnO MUESTRA) presentó un aspecto bastante transparente, pero con un color rojizo bastante intenso, lo cual es completamente inesperado para este tipo de frita (Figura 184). Por el contrario la frita FMI (con ZnO REFERENCIA) presentaba un aspecto transparente, con una ligera tonalidad verdoso-amarillenta.



Figura 184. Detalle fritas FMA y FMI.

Se puede aventurar que la coloración rojiza está provocada por la cristalización de partículas coloidales de cobre metálico o Cu_2O (ambas situaciones pueden conducir a coloraciones rojizas), que serían el resultado combinado de la presencia de CuO en el ZnO MUESTRA, junto con zinc metálico que actuaría como reductor. La ausencia de este efecto en la frita tipo transparente se debería a la menor proporción de ZnO en su composición, que no llegaría a saturar el vidrio con el compuesto de cobre responsable del color rojizo.

La aparición de coloración en las fritas constituye un inconveniente notable, ya que son materiales blancos o incoloros, destinados a ser coloreados de modo controlado mediante la adición de pigmentos. Sin embargo se prosiguieron los ensayos de caracterización para determinar si el color rojizo apreciado en algunas fritas, se mantenía en los vidriados obtenidos a partir de las mismas.

EN LA IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS:

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras.

Las dos fritas sintetizadas se sometieron a un análisis mediante DRX con un doble objetivo:

- Determinar si las materias primas habían reaccionado por completo, ya que la presencia de alguno de los reactantes sería un indicio de que las condiciones de síntesis no habían permitido la disolución completa de todos los componentes en el vidrio.
- Identificar posibles fases cristalinas que hubiesen podido generarse por reacción entre alguna de las materias primas, o bien desvitrificar durante el enfriamiento.

El resultado obtenido, fue que en ninguna de las dos fritas se detecta claramente alguna fase cristalina, y sólo la FMI podría contener algo de corindón sin disolver en el vidrio, pero su señal es muy reducida (Figura 185 y Figura 186). El resultado es inesperado en el caso de la FMA, ya que no se detecta una fase cristalina a la cual asignar el color rojizo de la misma. Este hecho indica que el origen de la coloración rojiza se halla en una separación de fases vítreas inmiscibles (siendo una de las fases de color rojo), o bien si es una fase cristalina (Cu metálico o Cu_2O), su proporción se halla por debajo del límite de detección del aparato utilizado.

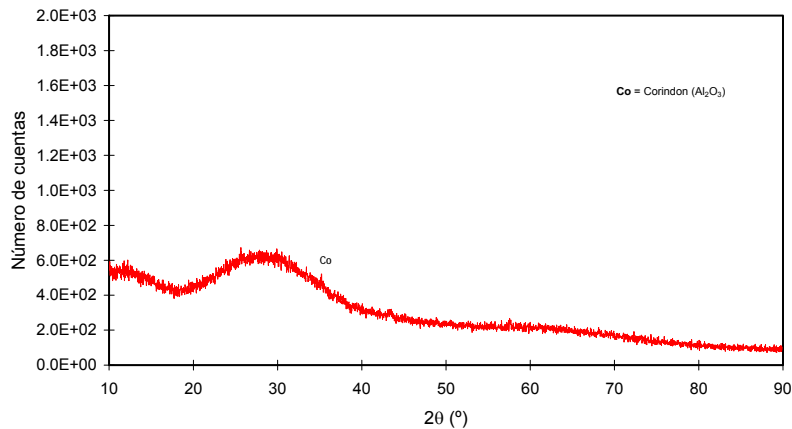


Figura 185. Difractograma de la frita FMI.

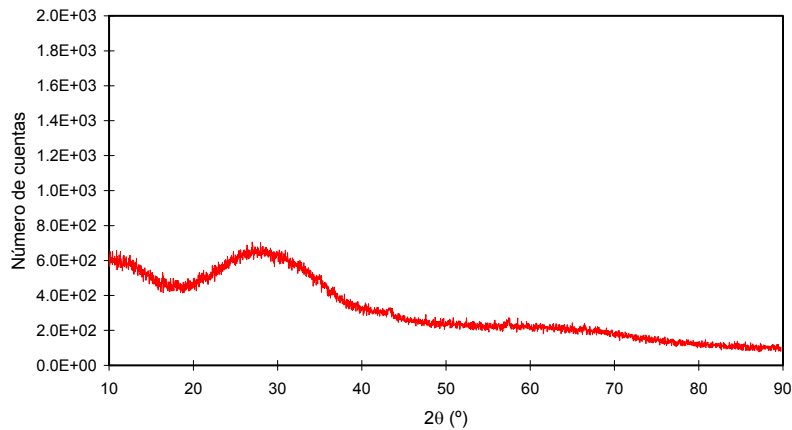


Figura 186. Difractograma de la frita FMA.

Se puede considerar que la utilización del ZnO MUESTRA no induce la aparición de fases cristalinas en las fritas cuando se utiliza el mismo tratamiento térmico en la síntesis de las mismas, y por lo tanto desde dicho punto de vista su utilización no presenta problemas en lo que respecta al proceso de disolución de las materias primas en un fundido homogéneo.

EN EL ENSAYO DE FUSIÓN:

La estimación del comportamiento de las fritas frente a la temperatura se realizó mediante el ensayo de fusión en un microscopio de calefacción. El principal objetivo era determinar si el cambio en la procedencia del ZnO inducía alteraciones en la curva de sinterización de las fritas, o modificaba sus temperaturas características.

Los resultados se pueden deducir de las temperaturas características y la comparación de las curvas de sinterización. Dichas temperaturas características se recogen en la (Tabla IV.96).

Tabla IV.96. Temperaturas características de las fritas (°C).

| Temperatura | FMA | FMI |
|-----------------------|------|------|
| Inicio de contracción | 645 | 650 |
| Final de contracción | 745 | 770 |
| Reblandecimiento | 780 | 780 |
| Esfera | 915 | 875 |
| Semiesfera | 1010 | 1020 |
| Fusión | 1025 | 1035 |

Los resultados del ensayo de fusión indica que las fritas que incorporan el ZnO MUESTRA son ligeramente más fundentes (menor temperatura de inicio de contracción y fusión, junto con una temperatura de final de contracción igual o menor). Pero muestran una alteración en determinadas características que tienden a elevar su temperatura de esfera (tensión superficial, la viscosidad de la fase líquida, proporción de cristales desvitrificados). En las curvas contracción-temperatura se visualiza dicha tendencia, ya que las curvas de las fritas obtenidas a partir del ZnO MUESTRA siempre están ligeramente desplazadas hacia temperaturas inferiores (ver Figura 187).

Resumiendo los resultados, el ZnO MUESTRA genera fritas ligeramente más fundentes. Con propiedades algo diferentes, pero las variaciones no son elevadas (10-20 °C como máximo en las curvas de sinterización y en las temperaturas características) y por tanto desde el punto de vista del comportamiento durante la sinterización y la fusión, no existe ningún impedimento para utilizar dicho óxido. Las diferencias detectadas se deben probablemente a dos factores:

- La presencia de impurezas en el ZnO MUESTRA, que podrían ser responsables de la modificación en la tensión superficial o la viscosidad.
- La menor riqueza del ZnO MUESTRA que modifica ligeramente la composición global de la frita, alterando el comportamiento de la misma.

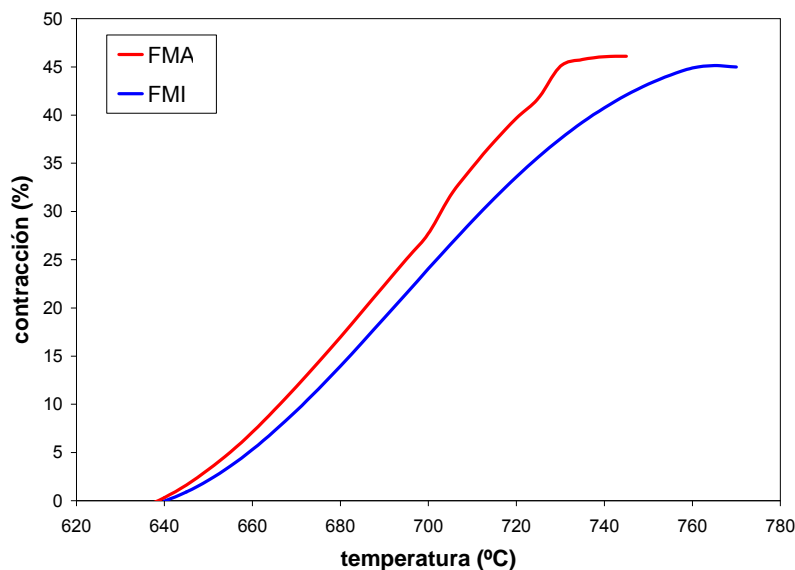


Figura 187. Curvas contracción-temperatura de las fritas FMA y FMI.

EN EL ANÁLISIS TÉRMICO:

Este ensayo permitió evaluar el comportamiento de cada frita con respecto a fenómenos que conllevan un intercambio de energía como cristalizaciones y fusiones. Además también permite evaluar la pérdida de peso que sufre cada frita en función de la temperatura y así detectar descomposiciones u otros tipos de reacciones que implican una ganancia o pérdida de masa. Los resultados se detallan en los apartados siguientes.

El comportamiento térmico de las dos fritas es bastante parecido entre sí (Figura 188), ya que ambas presentan un pico exotérmico a unos 340 °C, otro a unos 860 °C y un tercero mucho menos intenso a unos 1040 °C. Sin embargo los picos están mucho más definidos en el caso de la frita FMI que en la FMA, lo cual podría ser debido a las impurezas que contenía el ZnO MUESTRA.

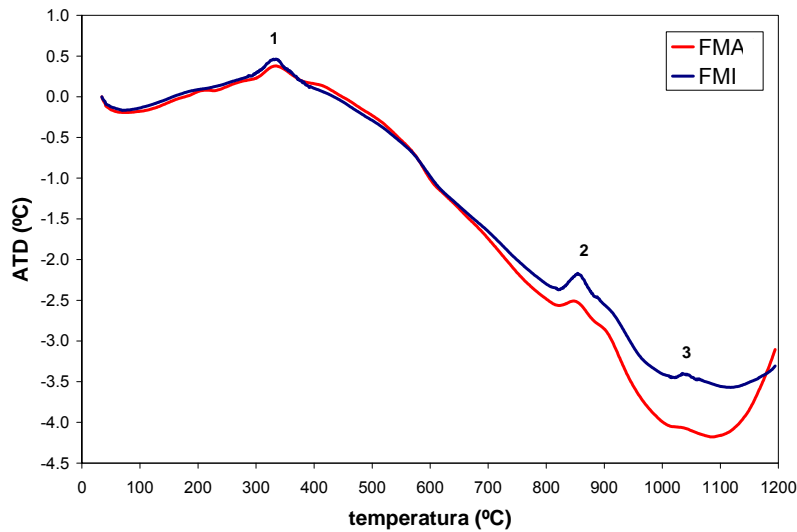


Figura 188. Análisis térmico diferencial de las fritas FMA y FMI.

Los picos exotérmicos de alta temperatura se pueden asignar a la aparición de las fases cristalinas responsables de la matidez de la superficie. En este sentido la menor definición de los picos en la frita FMA podría apuntar a la desvitrificación de una menor proporción de cristales. En cuanto al pico exotérmico de baja temperatura, no está claro su origen pero debido a que está presente en todas las muestras, independientemente de las materias primas empleadas (ver apartados siguientes), se podría asignar a la oxidación de partículas metálicas procedentes del desgaste de las herramientas utilizadas en la preparación de la frita.

Las pérdidas de peso globales son muy reducidas en las dos fritas (Figura 189), inferiores al 0,5% en los dos casos, si bien la frita FMI presenta una pérdida ligeramente superior. Las pérdidas en el intervalo 25 °C – 280 °C se pueden asignar a la liberación del agua adsorbida superficialmente, mientras que en el intervalo 280 °C – 450 °C se trataría de agua ligada de modo más intenso (posiblemente se forman enlaces Si-OH en la superficie de las partículas de frita como consecuencia del proceso de fritado). Las pérdidas a alta temperatura son más difusas, y su origen no está definido.

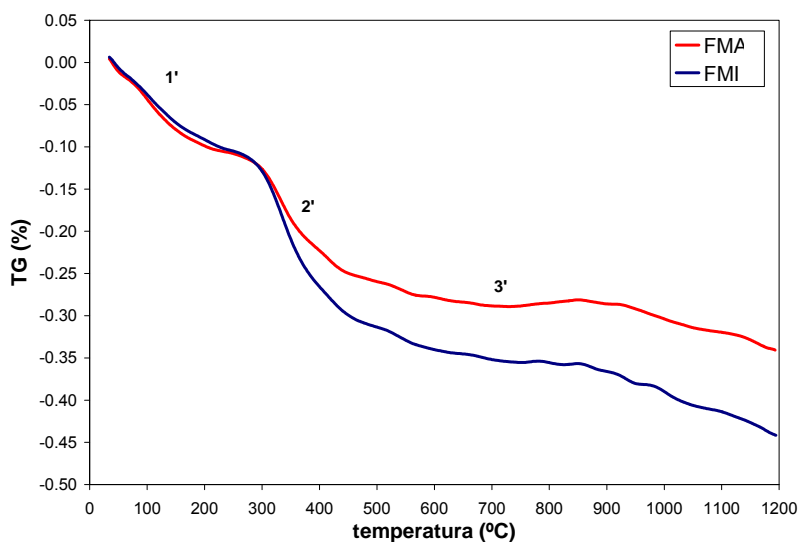


Figura 189. Análisis termogravimétrico de las fritas FMA y FMI.

El ensayo del análisis térmico simultáneo no ha detectado grandes diferencias en el comportamiento térmico de las fritas en función de la procedencia del óxido de zinc utilizado en la síntesis. Sin embargo, dentro de dicha similitud general, se han apreciado algunos rasgos dignos de mención:

- Las fritas obtenidas a partir del ZnO MUESTRA presentan una menor definición en los procesos térmicos, como si desvitrificase una menor proporción de fases cristalinas, o si desvitrifica la misma proporción, el proceso abarcase un intervalo de temperaturas más amplio.
- Se aprecian diferencias en las curvas de ATD que podrían ser debidas a diferencias en las propiedades térmicas (calor específico, conductividad térmica).
- No aparece una pérdida de peso claramente diferenciada, que pueda estar relacionada con el óxido de zinc utilizado.

De estos resultados no se aprecia ningún impedimento desde el punto de vista térmico para la utilización del ZnO MUESTRA en la síntesis de las fritas. Sólo si las variaciones apreciadas se traducen en menores prestaciones en el vidriado final, podría plantearse algún problema.

EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIADOS:

A partir de las fritas se obtuvieron piezas esmaltadas, que se cocieron a diferentes temperaturas en el entorno de 1100 °C. Las temperaturas concretas se escogieron para adecuarse a las características de cada fritita.

Una vez obtenidas las probetas, se midió el color y el brillo de los vidriados ya que son propiedades muy sensibles a las variaciones en la naturaleza de la frita (presencia de impurezas colorantes, cambios en la fundencia), y además son el primer criterio de aceptación para la aplicación industrial de las fritas.

La característica deseable de un vidriado mate es un brillo muy reducido, teóricamente debería devolver la misma cantidad de luz en todas las direcciones y por tanto en la dirección especular debería obtenerse un valor reducido. En cuanto al color, la mayoría de los vidriados mates poseen un aspecto lechoso o blanquecino, por lo que no está especificado un requisito definido de color.

La caracterización de este tipo de vidriado se ha realizado incidiendo sobre el brillo, por lo que se ha medido con dos ángulos 60° y 85° . Adicionalmente también se ha medido el color, sobre todo para determinar si existe algún tipo de influencia por parte de las impurezas cromóforas que incorpora el ZnO MUESTRA.

Las cocciones se iniciaron a la temperatura de 1100°C , pero se comprobó que para esta temperatura ya se producía el defecto conocido como “pinchado” en los dos vidriados (generación de pequeñas burbujas que alteran la superficie). Por ello se ensayaron temperaturas de cocción inferiores entre 1040°C y 1100°C , para determinar el intervalo de estabilidad del esmalte. En este sentido se comprobó que con el esmalte preparado a partir de la frita FMI, a 1090°C todavía se obtenía un vidriado aceptable, pero en el caso de la frita FMA el límite se hallaba en 1080°C . Obviamente no se realizaron medidas en las probetas con defectos superficiales ya que no serían significativos.

Las coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir de las fritas, así como los índices de blancura y amarillez de las probetas obtenidas a partir de las fritas tipo “blanco de circonio” se midieron con un espectrofotómetro de reflectancia difusa.

Los datos colorimétricos se obtuvieron en forma de coordenadas cromáticas CIELab, cuyo significado es:

- L^* es el eje negro-blanco ($L^* = 0$ negro, $L^* = 100$ blanco).
- a^* es el eje rojo-verde ($a^* < 0$ verde, $a^* > 0$ rojo).
- b^* es el eje amarillo-azul ($b^* < 0$ azul, $b^* > 0$ amarillo).

Los índices de color obtenidos han sido:

- Índice de blancura CIE Ganz.
- Índice de amarillez ASTM D1925.

Sobre cada muestra se realizaron varias medidas recorriendo su superficie. A partir de dichas medidas se determinó el valor medio de cada índice (representado por X). Asimismo se calculó una estimación de la incertidumbre ε .

Este ensayo se realizó con un reflectómetro, los resultados de la medida del brillo con los ángulos de 60° y 85° se detallan en la (Tabla IV.97).

Tabla IV.97. Brillo de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMA y FMI, cocidos con 6 minutos de permanencia a varias temperaturas.

| Frita | T _{max} (°C) | Brillo 60° | | Brillo 85° | |
|-------|-----------------------|------------|-----|------------|-----|
| | | X | ε | X | ε |
| FMI | 1040 | 79'2 | 0'8 | 88'8 | 1'1 |
| | 1060 | 85'2 | 0'3 | 92'7 | 0'7 |
| | 1080 | 79'4 | 1'2 | 90'6 | 0'3 |
| | 1090 | 60'6 | 1'3 | 83'2 | 1'0 |
| | 1100 | defecto | - | defecto | - |
| FMA | 1040 | 84'7 | 0'4 | 91'0 | 1'7 |
| | 1060 | 87'2 | 0'2 | 94'0 | 2'0 |
| | 1080 | 70'5 | 1'2 | 84'9 | 1'4 |
| | 1090 | defecto | - | defecto | - |
| | 1100 | defecto | - | defecto | - |

Al representar gráficamente la evolución del brillo frente a la temperatura de cocción (Figura 190), se aprecian las siguientes tendencias:

- El brillo alcanza un máximo para temperaturas de cocción entre 1060 °C y 1080 °C para las dos fritas, si bien en el caso de la FMA los valores son algo superiores, independientemente del ángulo medido.
- Para temperaturas de cocción superiores al intervalo donde aparece el máximo, la frita FMA sufre una reducción de brillo más acusada, que se correlaciona con la aparición más temprana del defecto del pinchado. Lo que lleva a considerar que esta frita posee un intervalo de cocción más reducido.

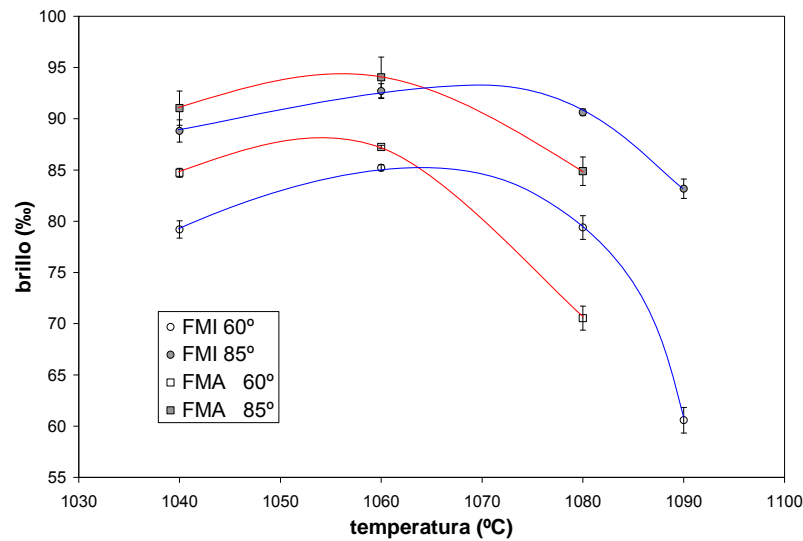


Figura 190. Evolución del brillo en los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas.

El análisis del brillo indica que dentro de cierto intervalo de cocción [1040 °C, 1060 °C], las dos fritas poseen un comportamiento relativamente similar, aunque la FMA genere valores ligeramente superiores. Dado que lo deseable sería disponer de un vidriado con el menor brillo posible, el uso de ZnO MUESTRA no aporta una mejora a esta propiedad, sino un leve empeoramiento.

Por otro lado, dado que la frita FMA posee un intervalo de cocción ligeramente menor que la FMI, en principio resultaría más sensible a las perturbaciones que pudiesen producirse en el ciclo de cocción, sobre todo en la temperatura máxima del mismo.

Las coordenadas cromáticas de las probetas vidriadas obtenidas con las dos fritas se detallan en la (Tabla IV.98).

Tabla IV.98. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMA y FMI, cocidos con 6 minutos de permanencia a varias temperaturas.

| FRITA | T _{MAX} (°C) | L* | | a* | | b* | |
|-------|--------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| | | X | ε | X | ε | X | ε |
| FMI | 1040 | 82'51 | 0'21 | 3'66 | 0'05 | 6'70 | 0'10 |
| | 1060 | 81'73 | 0'10 | 3'50 | 0'04 | 6'54 | 0'07 |
| | 1080 | 79'48 | 0'24 | 3'42 | 0'08 | 6'69 | 0'13 |
| | 1090 | 77'38 | 0'17 | 3'34 | 0'05 | 7'33 | 0'08 |
| | 1100 | - | - | - | - | - | - |
| FMA | 1040 | 80'63 | 0'19 | 1'99 | 0'05 | 6'66 | 0'13 |
| | 1060 | 78'52 | 0'17 | 2'60 | 0'04 | 8'02 | 0'07 |
| | 1080 | 75'36 | 0'26 | 2'59 | 0'09 | 8'39 | 0'07 |
| | 1090 | - | - | - | - | - | - |
| | 1100 | - | - | - | - | - | - |

La evolución de las coordenadas cromáticas a medida que se incrementa la temperatura de cocción, se puede condensar en los siguientes puntos:

- La luminosidad disminuye (Figura 191) a medida que aumenta Tmax, abarcando un intervalo de unas cinco unidades y siguiendo una tendencia similar en los dos vidriados. Este comportamiento es un indicio de que se hace más transparente, y por tanto permite apreciar el efecto del soporte sobre el que se ha aplicado. Sin embargo la curva correspondiente al vidriado generado por la frita FMA está desplazada hacia valores inferiores (unas tres unidades aproximadamente).

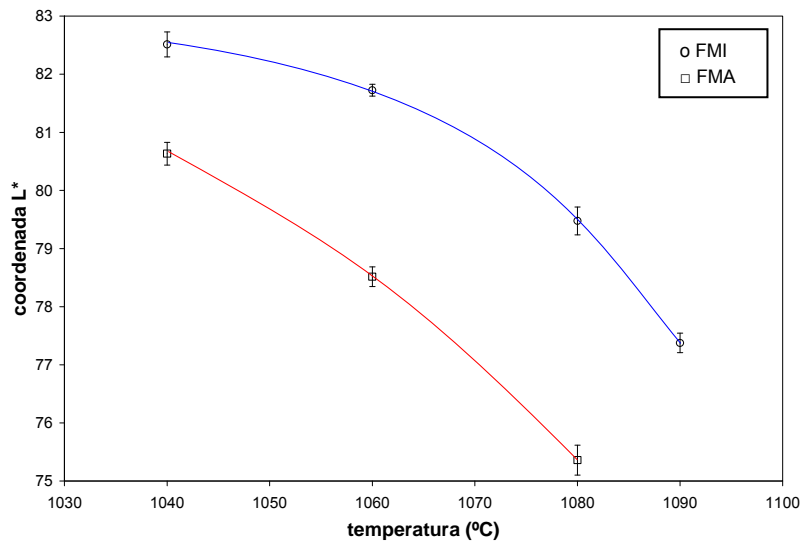


Figura 191. Evolución de la coordenada L* de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas.

- La componente roja apenas varía (Figura 192) en el caso del vidriado obtenido con la frita FMI en todo el intervalo de temperaturas explorado, si bien muestra una tendencia levemente decreciente. Sin embargo el vidriado obtenido con la FMA, aunque es ligeramente menos rojizo para las temperaturas más reducidas, a* aumenta ligeramente a medida que se incrementa la temperatura de cocción (aunque sin alcanzar los valores de la FMI).

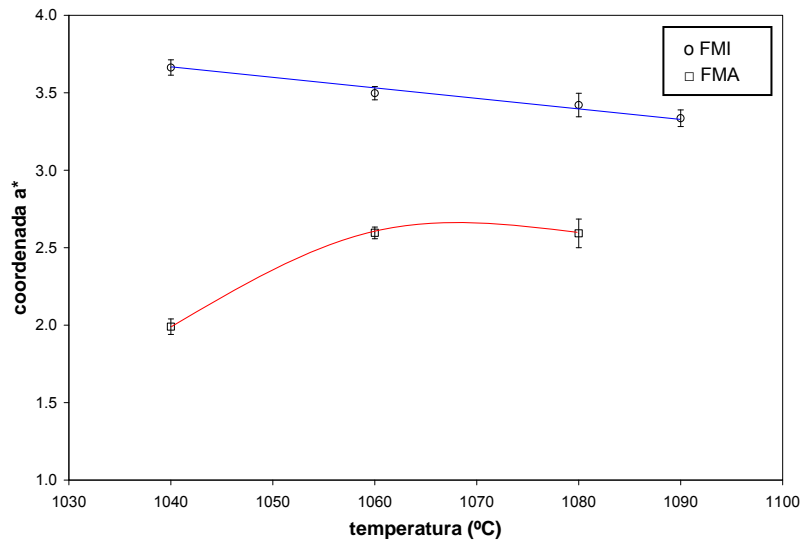


Figura 192. Evolución de la coordenada a^* de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas.

- La componente amarilla también es bastante estable (Figura 193) en el caso de la frita FMI, salvo para la temperatura de cocción más elevada. Por el contrario la frita FMA presenta una evolución creciente mucho más marcada, a pesar de que parte de un valor similar para la T_{max} más reducida dentro del intervalo explorado.

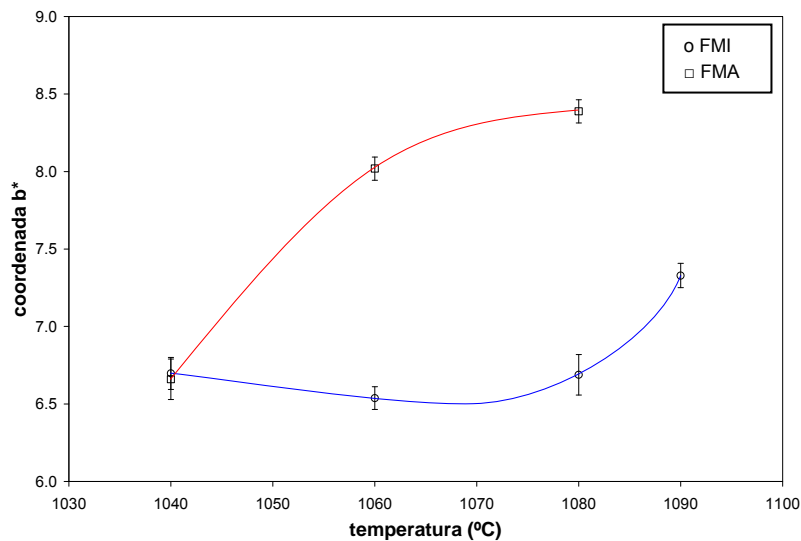


Figura 193. Evolución de la coordenada b^* de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas.

Los resultados indican que los vidriados obtenidos con la frita FMA son ligeramente menos luminosos y poseen una evolución cromática más marcada, dentro del intervalo de temperaturas explorado. Dichas diferencias se pueden interpretar considerando que la frita FMA desvitrifica una menor proporción de cristales (responsables del menor valor de L^*), al permitir un mayor efecto del soporte subyacente sobre la luminosidad, y que las impurezas cromóforas presentes provocan los cambios de color al incrementar la temperatura.

Cabe mencionar que no se ha detectado una influencia directa del color rojo de la frita FMA en el color del vidriado final, lo cual indica que el Cu o Cu_2O se han oxidado en gran medida durante el tratamiento térmico, pero la acción del CuO (combinada con los óxidos de hierro), puede ser la responsable de las mayores variaciones de color de los vidriados obtenidos con esta frita.

5.3. Aplicaciones sector cerámico: síntesis de colorantes

La caracterización previa del ZnO MUESTRA mostraba los siguientes resultados relacionados con su aplicación en la síntesis de colorantes:

- a) La presencia de SiO_2 y Al_2O_3 actuarían principalmente como diluyentes salvo en algunos colorantes concretos que incorporan uno de los dos óxidos (prácticamente ninguno con aplicación a gran escala incluye ambos óxidos).
- b) Las impurezas más problemáticas son CuO y Fe_2O_3 que son cromóforas y pueden generar coloraciones indeseables, aunque, en el caso de los colorantes habría que estudiar cada caso concreto, ya que algunos colorantes incorporan estos óxidos, y en los que no los incorporan, su efecto podría quedar enmascarado por el poder colorante del propio pigmento.

La experimentación llevada a cabo con dos tipos de pigmentos comerciales muestran los siguientes resultados:

5.3.1. Willemita dopada con cobalto

Representando los datos colorimétricos obtenidos y comparándolos con los correspondientes a los colorantes homólogos sintetizados con el ZnO REFERENCIA, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La luminosidad de los colores disminuye (Figura 194) a medida que se incrementa la proporción de cromóforo, con una tendencia más acusada cuanto menor es la cantidad de CoO presente en el pigmento. Dicha evolución

es muy similar a la observada con los pigmentos obtenidos a partir del ZnO REFERENCIA, sin embargo los valores de L^* están ligeramente desplazados hacia luminosidades inferiores (algo menos de una unidad).

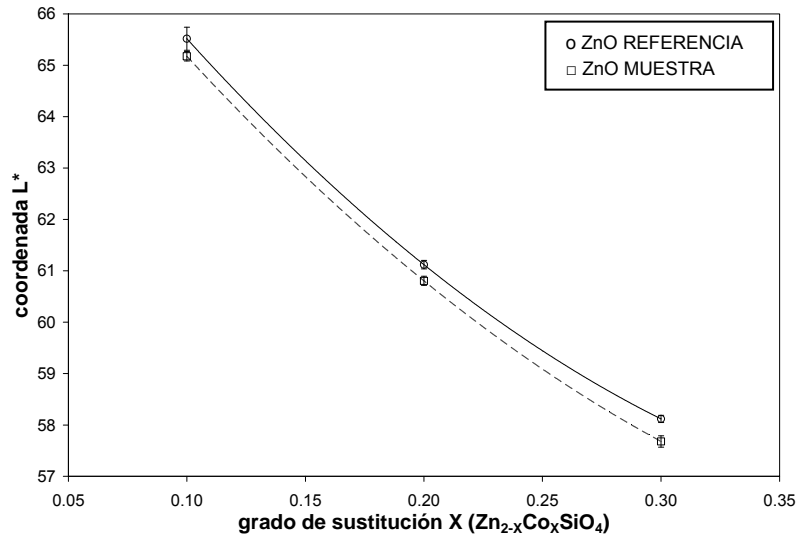


Figura 194. Evolución de L^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cobalto/zinc diferentes.

- La componente verde de los colores aumenta (Figura 195) a medida que se incrementa el contenido de cobalto, pero la evolución es más acusada en la zona de menores proporciones de CoO dentro del intervalo investigado. La evolución es muy similar a la observada con los pigmentos sintetizados a partir del ZnO REFERENCIA, sin embargo, los valores de a^* están ligeramente desplazados hacia valores algo más elevados, salvo para la mayor proporción de cobalto, donde prácticamente coinciden.

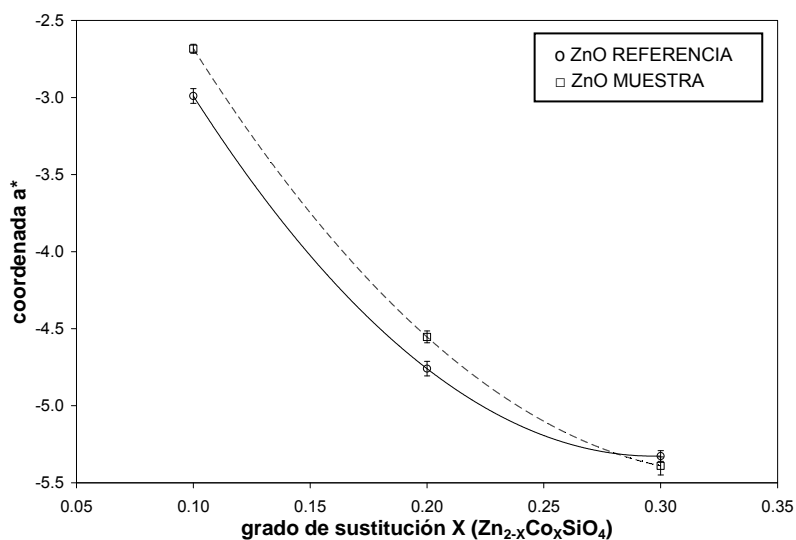


Figura 195. Evolución de a^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cobalto/zinc diferentes.

- La coordenada b^* pasa de valores positivos a negativos (Figura 196) a medida que se incrementa la proporción de cobalto, siendo la variación más acusada en la zona de menor porcentaje de cromóforo, dentro del intervalo explorado. La evolución es muy similar a la observada con los pigmentos sintetizados a partir del ZnO REFERENCIA, si bien cabe resaltar que se obtienen valores de b^* algo más altos, salvo para la proporción de CoO más elevada, donde la tendencia se invierte.

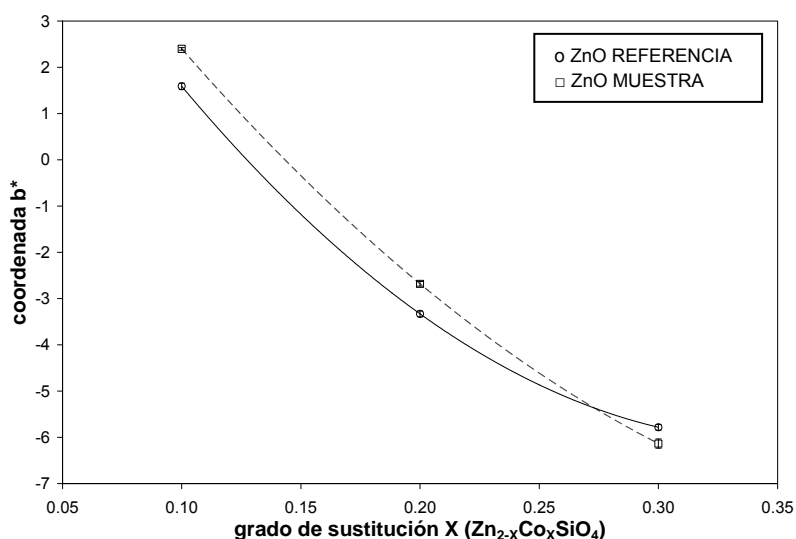


Figura 196. Evolución de b^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210°C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cobalto/zinc diferentes.

Los datos indican que con el ZnO MUESTRA se obtienen pigmentos que generan colores ligeramente más oscuros en todo el intervalo de composiciones ensayado, así como con una cromaticidad igual o ligeramente inferior, según la proporción de cobalto incorporada. Dado que se ha escogido como pigmento óptimo el que posee un 30% molar del zinc sustituido por cobalto, en principio la utilización del ZnO MUESTRA no resultaría perjudicial, sino que mejoraría ligeramente el poder colorante del pigmento en el gres porcelánico.

5.3.2. Espinela de Zn, Al y Cr

Una vez identificadas las condiciones de trabajo adecuadas, se procedió a ensayar la sustitución del ZnO REFERENCIA por el ZnO MUESTRA y evaluar su efecto sobre el poder colorante del pigmento.

Comparando la evolución de las tres coordenadas cromáticas frente a la proporción de cromóforo en el pigmento, para los dos óxidos de zinc ensayados, se obtienen las siguientes tendencias:

- En los colores generados por los pigmentos sintetizados con los dos óxidos de zinc, la luminosidad disminuye (Figura 197) de forma aproximadamente lineal dentro del intervalo de composiciones explorado, abarcando un intervalo de unas tres unidades en los dos casos. Sin embargo con el ZnO MUESTRA la recta está desplazada aproximadamente una unidad hacia valores inferiores de L^* .

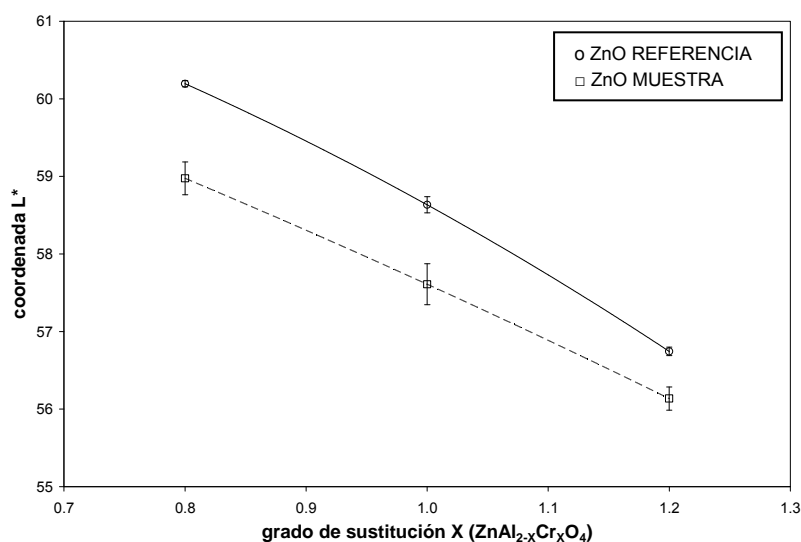


Figura 197. Evolución de L^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cromo/aluminio diferentes.

- La componente roja muestra una evolución muy diferente (Figura 198) en función del óxido de zinc empleado. En el caso del ZnO REFERENCIA apenas varía en todo el intervalo de proporciones de cromóforo explorado. Sin embargo, en el caso del ZnO MUESTRA disminuye con una tendencia lineal a medida que aumenta la proporción de cromóforo, abarcando un intervalo próximo a la dos unidades, y además para la menor concentración de Cr_2O_3 ya se obtiene un valor de a^* notablemente inferior.

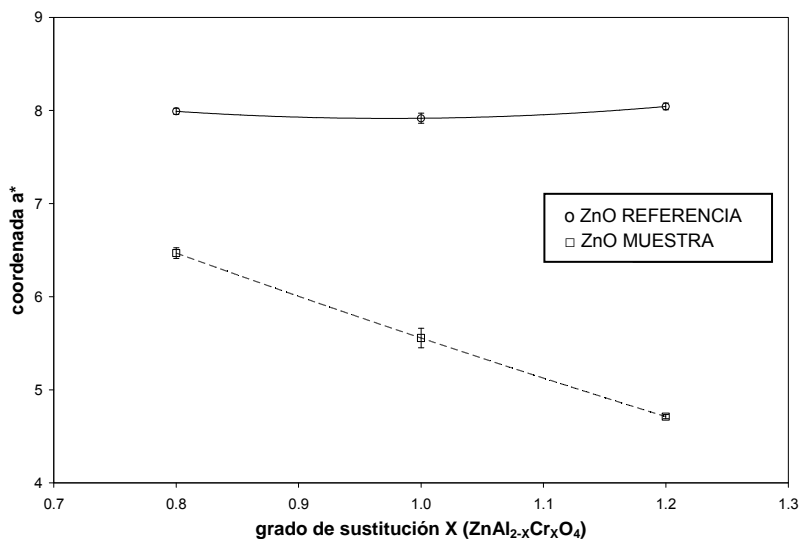


Figura 198. Evolución de a^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cromo/aluminio diferentes.

- La componente amarilla presenta un comportamiento similar al de la componente roja. En los pigmentos sintetizados a partir del ZnO REFERENCIA apenas varía (Figura 199), aunque se puede apreciar un mínimo poco acusado para la proporción de Cr intermedia dentro del intervalo ensayado. Por el contrario en los pigmentos sintetizados con el ZnO MUESTRA se aprecia una tendencia lineal decreciente en b^* , que abarca un intervalo de unas dos unidades, obteniéndose una componente amarilla claramente inferior para la mayor proporción de óxido de cromo.

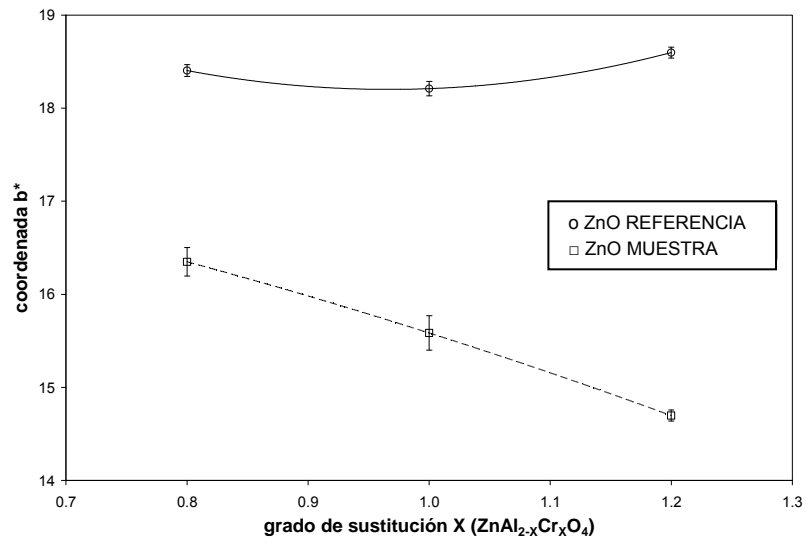


Figura 199. Evolución de b* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cromo/aluminio diferentes.

Todos estos resultados, permiten definir las conclusiones extraídas en el apartado “V CONCLUSIONES”.

V. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados y a la vista de los resultados obtenidos en la presente tesis se pueden extraer las siguientes conclusiones:

RESPECTO AL DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DEL SECTOR

Fruto del diagnóstico ambiental realizado y del posterior análisis, se puede concluir que:

- La circunstancia global de crisis económica vivida en la actualidad repercute de manera notoria en el funcionamiento de las empresas y en las expectativas de mejora de la gestión ambiental de sus procesos productivos. Siendo escasas las iniciativas que las empresas pretenden llevar a cabo en este campo a corto plazo.
- Existe una elevada concienciación ambiental en el tejido industrial estudiado.
- Aun existiendo bastante diversidad de procesos productivos, existen posibles líneas de mejora, como la abordada en esta investigación, como es el hacer más sostenible uno de los procesos tipo, característico del sector (transformación de aleaciones metálicas no férreas (zámak)). Todo ello enfocado a disminuir los costes asociados a la gestión de los mismos y con la finalidad, de homogeneizar, por familias, los distintos residuos y buscarles posibles alternativas viables para su reaprovechamiento.
- La conductividad y los metales pesados en disolución de los vertidos procedentes mayoritariamente de los procesos de recubrimiento superficial, son unos de los objetivos de reducción en el tejido industrial estudiado en la actualidad.
- El estudio de los gramajes utilizados en los papeles componentes de los cartones y la calidad de los mismos, pueden permitir disminuir el impacto ambiental asociado a estos mismos.
- La unificación de focos atmosféricos de la misma naturaleza se considera la opción más viable a la hora de minimizar el impacto económico de los mismos.
- El impacto acústico de las instalaciones es relevante, aunque existen soluciones puntuales e individualizadas que permiten minimizarlo hasta casi su eliminación.
- Los posibles focos emisores de legionella son debidos casi en exclusiva a las torres de refrigeración, con las que existe una tendencia a eliminar mediante su sustitución por equipos de frío convencionales.
- La afectación al suelo por las actividades industriales estudiadas es mínima y las medidas tomadas por las empresas se consideran suficientes. Aunque se considera que se deben seguir primando las medidas preventivas frente a las correctivas, así como optimizar las segundas mediante el uso de materiales de mayor capacidad de absorción (sepiolita, tierras diatomeas, bayetas superabsorbentes,...).
- Los transformadores eléctricos utilizados en su gran mayoría no contienen PCB's como aceites dieléctricos, con lo que el impacto ambiental asociado es mínimo.
- Existen una elevada serie de medidas encauzadas a la minimización en los consumos de agua y de energía a nivel particular, aunque se aprecia una falta

- de aceptación y fiabilidad por el resto de empresas con el mismo proceso productivo.
- En los últimos años se ha detectado una notoria tendencia a realizar instalaciones fotovoltaicas en los tejados de las naves industriales, todas ellas conectadas a la red de abastecimiento eléctrico de modo que inyectan la energía producida. En la actualidad se ha estancado este interés por la eliminación de las primas económicas estatales. No obstante, se sigue disponiendo de superficie útil de tejado para ello.
 - Resulta interesante mencionar que con los resultados obtenidos se puede decir que las empresas reciben mucha información sobre los beneficios de la producción sostenible con el medio ambiente (productos respetuosos, etiquetado ecológico,...), pero realmente no tienen claros los conceptos. Además como es un tema de actualidad "esta de moda el Medio Ambiente" se percibe un cierto interés, pero que puede estar condicionado a no querer decir abiertamente que para ellos no es un tema prioritario, hecho que se corrobora con el hecho que la mayoría consideran que debería ser la administración quien fomentara estas actuaciones y con el hecho del desconocimiento de herramientas de ecodiseño. Todo esto muestra que lamentablemente mientras no haya una legislación que fuerce a tener en cuenta aspectos ambientales en el diseño de productos este tema seguirá sin ser prioritario para las empresas.
 - A nivel genérico, se detectan 3 estrategias que se deberían abordar para mejorar la eficiencia ambiental del sector y que corresponden a: 1) incrementar la labor de los motores tecnológicos y asesores ambientales, 2) fomentar la mayor implicación de las empresas en actividades de I+D+i+S y 3) hacer extensible la cooperación como base de la cultura empresarial.

RESPECTO A LA POSIBILIDAD DE DESCATALOGACIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS

Cualquier empresa tiene la posibilidad de proceder a la descatalogación de residuos peligrosos, aplicando el siguiente protocolo de actuación:

- 1) **Selección de muestras de residuos:** el propio productor del residuo puede seleccionar cualquier residuo peligroso que tenga potencial de descatalogarse por su inocuidad.
- 2) **Toma de muestras:** la toma de muestras debe realizarse a través de una ECMCA (Entidad colaboradora en Materia de Calidad Ambiental) que esté autorizada para la toma de muestras según se indica en el *Decreto 229/2004, de 15 de octubre, del Consell de la Generalitat, por el que se establecen las funciones de las entidades colaboradoras en materia de calidad ambiental y se crea y regula su Registro*. Puede realizarse una búsqueda de ECMCA's a través de la web <http://www.citma.gva.es/web/calidad-ambiental/ecmca>.
- 3) **Caracterización:** los parámetros a caracterizar deben de consensuarse entre el productor del residuo y la ECMCA, según la naturaleza y las propiedades del residuo, siempre teniendo en cuenta la metodología definida en la legislación

- aplicable (anexo I del Real Decreto 833/1988 y el apartado A del anexo 2 de la Orden MAM/304/2002).
- 4) **Informe:** el informe de resultados del ensayo debe concluir algo respecto a la peligrosidad del residuo analizado y no sólo limitarse a poner de manifiesto qué pruebas se han practicado. Es decir, la ECMCA debe presentar conclusiones sustentadas en los criterios de caracterización que prevén las normas referidas anteriormente.
 - 5) **Notificación:** el interesado remitirá el informe a la Dirección General para el Cambio Climático, como órgano competente en materia de residuos, quien considerará los resultados expuestos y los incorporará si procede al correspondiente expediente administrativo de la instalación productora de residuos peligrosos. No hay resolución administrativa expresa.
 - 6) **Validez:** mientras no cambie la naturaleza del residuo, se considerará ese residuo como no peligroso y podrá gestionarse como tal. La Dirección General para el Cambio Climático de la Consellería de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda, dependiendo de cada caso en particular, puede definir una periodicidad para la repetición de los ensayos de caracterización de los residuos.

Estas conclusiones llevan a definir las líneas de trabajo futuras a seguir a nivel específico (apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”).

RESPECTO A LA CARACTERIZACIÓN Y A LA POSIBILIDAD DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS PROCEDENTES DE LA INYECCIÓN DE PIEZAS DE ZÁMAK

- Del proceso de transformación de aleaciones metálicas no férreas (inyección de zámak) se puede determinar que se generan dos tipologías de familias de residuos: residuos compuestos por fracción metálica (escorias de fundición, virutas y piezas defectuosas) y los residuos compuestos por mezcla de fracción metálica y fracción polimérica (lodos de vibrado).
- La primera familia (sólo fracción metálica), tiene la misma composición que la materia prima madre (zámak), ya que no sufre ninguna modificación química durante el proceso, ni se le añade ningún componente químico adicional, que resulte de interés.
- De la segunda familia, los lodos de vibrado resultan de más interés por su complejidad en su naturaleza (mezcla polímero y metal), que indica que:
 - La fracción polimérica de los “lodos de vibrado” puede estar constituida de resinas de urea formaldehído o por resinas de poliéster dependiendo de la tipología de moletas utilizadas en el proceso de vibrado.
 - Presentan un elevado grado de humedad (10-60%), lo cual encarece su gestión posterior como residuo peligroso, al incrementar su masa. Detectándose un potencial punto de mejora a tener en cuenta de cara a la optimización de su gestión.
 - La fracción metálica supone de entre un 60-85% del total del residuo, una vez eliminada la humedad. Lo cual nos indica que la viabilidad posterior por valorización debe centrarse sobre la fracción metálica, que es la que en

mayor proporción se encuentra, aunque no se descartan las aplicaciones con la fracción polimérica.

- Aunque varía de una muestra a otra, el principal compuesto metálico presente en las muestras es, como se esperaba inicialmente, el ZINC, con lo que los esfuerzos se centran en la valorización principal de este elemento. En este punto converge el potencial de valorizar esta fracción conjuntamente con los residuos de la primera familia (sólo fracción metálica).
- Aunque se encuentra en menor proporción, la fracción polimérica se descompone antes de los 550 °C, sin influir en la fracción metálica, con lo que tiene potencial de valorizarse como combustible alternativo.
- No existe tecnología que permita una separación eficiente entre ambas fracciones (p.ej.: mesas densimétricas, corrientes de Eddy, combustión, pirolisis,...). Aunque se han obtenido resultados esperanzadores que permiten definir nuevos caminos de investigación, como por ejemplo, de entre los métodos químicos, la pirólisis permitía recuperar parte de la fracción polimérica, debido a su descomposición térmica y así poder valorar su reciclabilidad. Se ha podido evidenciar la recuperación de especies monoméricas que puede ser reutilizadas en las formulación de nuevos polímeros, o por ejemplo con la electrodeposición se consiguió recuperar zinc metálico al depositarse sobre un electrodo, con un rendimiento de recuperación bajo, pudiéndose mejorar considerablemente la etapa de lixiviación y la de electrodeposición.
- El método operativo/tecnología que ha demostrado la viabilidad técnica de la valorización de la fracción metálica de ambas familias de residuos es un proceso pirometalúrgico, la sublimación por arco voltaico, que permite obtener un subproducto muy interesante como el OXIDO DE ZINC, con multitud de aplicaciones en productos de bienes de consumo de diversos sectores (cerámico, plástico, caucho, farmacéutico, metalúrgico, cosmética, salud dental,...).

Estas conclusiones llevan a definir las líneas de trabajo futuras a seguir a nivel específico (apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”).

RESPECTO A LA CALIDAD DEL SUBPRODUCTO OBTENIDO (ÓXIDO DE ZINC)

Los resultados de la caracterización y de los ensayos realizados sobre el subproducto obtenido (ZnO MUESTRA), en comparación con uno de procedencia comercial (ZnO REFERENCIA), permiten deducir las siguientes conclusiones:

- La composición química de los dos óxidos presenta notables diferencias, siendo la menor riqueza en ZnO y la presencia de impurezas cromóforas en el ZnO MUESTRA, los factores que pueden condicionar su aplicación en sus posibles aplicaciones (p.ej.: la síntesis de fritas y colorantes,...).

- Los dos óxidos están mayoritariamente constituidos por cincita (ZnO), si bien el grado de cristalinidad es inferior en el ZnO MUESTRA, que además incluye una pequeña fracción de zinc metálico.
- La presencia de zinc metálico sin reaccionar en el ZnO MUESTRA puede conferirle la capacidad de actuar como reductor, lo cual puede afectar negativamente al estado de oxidación de algunos elementos presentes en algunas aplicaciones (p.ej.: fritas y colorantes,...). Además, es posible que el zinc metálico también sea responsable de la menor velocidad de sinterización de este óxido.
- La morfología del ZnO MUESTRA se describe mediante aglomerados esponjosos, constituidos por partículas poco definidas de tamaño muy inferior a la micra, que dejan poros de tamaño similar entre ellas. Dichos aglomerados son bastante estables, ya que la medida de la distribución de tamaño de partícula no ha identificado las partículas primarias. Por el contrario, el ZnO REFERENCIA está formado por aglomerados menos estables de partículas de mayor tamaño (algo inferior a la micra), que por lo tanto se detectan bastante individualizadas cuando se realiza la determinación de la distribución de tamaños de partícula.
- Las diferencias en morfología son acordes con la diferencia en superficie específica, mucho mayor en el ZnO MUESTRA.

Estas conclusiones llevan a definir las líneas de trabajo futuras a seguir a nivel específico (apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”).

RESPECTO A LA APLICABILIDAD DEL RESIDUO DE LODOS DE VIBRADO SIN TRANSFORMAR EN APLICACIONES PLASTICAS (CARGA DE LDPE).

Las conclusiones obtenidas en los trabajos de estudio de las propiedades del LDPE al utilizar los lodos de vibrado, en diferentes proporciones, como carga de su formulación son:

- Desde el punto de vista de propiedades mecánicas, al incrementar la carga de lodo de vibrado, ya sea con restos de urea-formaldehído o de poliéster, hace que el comportamiento del material frente a la tracción sea más rígido, menos resistente a la rotura y menos dúctil. Por otra parte hace que el comportamiento del material sea más rígido y más resistente a la rotura frente a la flexión. Además hace que el material sea más frágil ante la rotura por impacto y más duro.
- Desde el punto de vista de las propiedades térmicas, al incrementar la carga de lodo de vibrado, ya sea con restos de urea-formaldehído o de poliéster, hace que el material tenga la misma temperatura de fusión. Pero disminuye la temperatura de degradación del mismo a % de carga de lodo de vibrado más elevadas, tanto de lodo con urea-formaldehído como de lodo con poliéster. Con respecto a la exposición solar, la temperatura de degradación disminuye al incrementar el % de carga de lodo de vibrado con restos de urea-formaldehído

y de poliéster y al incrementar el tiempo a la exposición del simulador solar, lo cual lo hace menos estable. Sin embargo, con los lodos con restos de poliéster, aparece una minitendencia, que hace que la temperatura de degradación aumente al incrementar el % de carga recuperando por tanto su estabilidad.

- Desde el punto de vista colorimétrico, el uso de cargas de lodos de vibrado con restos de urea-formaldehído, provoca una modificación sustancial en la coloración del material, ya que al incrementar las cargas hay una disminución clara de luminosidad del material, así como una aparición de tonos rojizos y amarillentos y todo ello debido a la composición mineralógica de la carga del lodo de vibrado (de la principalmente especie cromófora y colorantes de la urea). En el caso de utilizar las cargas con lodos de vibrado con restos de poliéster presenta idéntico comportamiento, con la única salvedad que los tonos son verde-amarillentos.
- Con respecto a la degradación del color, por exposición a un simulador solar, de los materiales utilizando diferentes cargas de lodos de vibrado con urea, se aprecia que el comportamiento de los mismos, con el tiempo, tienden a dar los mismos valores cromáticos de tono que el LDPE virgen, pero con menor luminosidad y con saturaciones cromáticas rojizas, en el caso de utilizar cargas de lodos de vibrado. En cambio para las cargas con lodos de vibrado con poliéster, el comportamiento es el mismo que el descrito para los lodos de vibrado con urea, pero con una tendencia en obtener unos valores cromáticos más verde-amarillentos.

RESPECTO A LA APLICABILIDAD DEL SUBPRODUCTO OBTENIDO (ÓXIDO DE ZINC) EN APLICACIONES CERÁMICAS (SÍNTESIS DE FRITAS).

Los resultados de la caracterización de la ZnO MUESTRA, muestra las siguientes conclusiones teóricas para esta aplicación industrial:

- El ZnO MUESTRA es una materia prima muy interesante para la síntesis de fritas, por su pequeño tamaño de partícula primaria y su elevada superficie específica. Sin embargo la presencia de zinc metálico e impurezas cromóforas en el mismo, introducen incertidumbres sobre su idoneidad, y por tanto habría que ensayar su comportamiento en cada aplicación concreta.
- La presencia de zinc metálico sin reaccionar en el ZnO MUESTRA puede conferirle la capacidad de actuar como reductor, lo cual puede afectar negativamente al estado de oxidación de algunos elementos presentes en la síntesis de fritas. Además, es posible que el zinc metálico también sea responsable de la menor velocidad de sinterización de este óxido.

Los resultados obtenidos en los trabajos de síntesis y caracterización de frita escogido (frita mate FM), con los dos óxidos de zinc ensayados, permiten extraer las siguientes conclusiones sobre la aptitud del ZnO MUESTRA para elaborar este tipo de productos cerámicos:

- Las operaciones de preparación de la mezcla de materias primas para la elaboración de fritas puede verse ligeramente afectada por la utilización del ZnO MUESTRA. Dicho óxido posee una menor densidad aparente, lo cual exige un mayor volumen de molino para tratar la misma masa de materias primas, siendo este efecto tanto más acusado cuanto mayor es la proporción de óxido de zinc en la composición.
- El proceso de fritado propiamente dicho no se ve alterado por la utilización del ZnO MUESTRA, ya que la viscosidad del fundido es suficiente para proceder al vaciado del crisol.
- Se ha detectado un notable efecto del ZnO MUESTRA, sobre el aspecto de las fritas, ya que cuando la frita incluye proporciones altas o medias de este óxido, aparecen zonas rojizas, tanto más extensas cuanto mayor es la proporción de óxido de zinc en la composición. El origen de este defecto se puede asignar a la presencia como impurezas de CuO y zinc metálico en el ZnO MUESTRA, que conducirían a la formación de fases reducidas de cobre, que se caracterizan por su color rojo.
- La utilización del ZnO MUESTRA no impide la obtención de fritas prácticamente exentas de fases cristalinas, siendo su naturaleza prácticamente amorfa.
- Se ha apreciado un ligero desplazamiento de la curva de sinterización y las temperaturas características en las fritas sintetizadas con el ZnO MUESTRA. Concretamente son fritas ligeramente más fundentes, pero la magnitud del cambio es lo suficientemente reducida para que no sea un problema de cara a su aplicación cerámica.
- El comportamiento térmico de las fritas sintetizadas a partir del ZnO MUESTRA presenta diferencias notables. La más destacada es la menor intensidad y definición de los procesos exotérmicos que se pueden asociar mayoritariamente a desvitrificaciones de fases cristalinas, de la que se deduce que estas fritas generan una menor proporción de cristales y por tanto las propiedades que dependan del número de cristales se ven afectadas (como de hecho ocurre con el color de los vidriados obtenidos a partir de las mismas). Adicionalmente también se han detectado indicios de posibles diferencias en otras propiedades como la conductividad térmica o el calor específico, pero no resultan tan relevantes para la aplicación industrial.
- Los vidriados obtenidos a partir de las fritas sintetizadas con el ZnO MUESTRA tienden a presentar intervalos de cocción algo más estrechos que sus homólogas, lo que en algunos casos plantea problemas de cara a su aplicación industrial (el más grave detectado afecta a la frita mate). Muy probablemente este fenómeno esté relacionado con la menor fundencia de las fritas, que desplazaría el intervalo de cocción hacia temperaturas inferiores.
- En general la utilización del ZnO MUESTRA modifica el brillo de los vidriados obtenidos a partir de las fritas sintetizadas con dicho óxido, pero las diferencias halladas no son excesivas, salvo cuando se alcanzan los límites del intervalo de cocción. Se ha hallado una tendencia general en las variaciones del brillo, ya que suele aumentar.

- El color de los vidriados obtenidos no se ve directamente afectado por el color rojizo de algunas de las fritas, lo cual indica que durante el ciclo de cocción se oxidan las impurezas que generan dicha coloración.
- Se ha comprobado que la utilización del ZnO MUESTRA modifica ligeramente el color de los vidriados obtenidos a partir de las fritas que lo contienen. Los cambios en luminosidad parecen estar relacionados mayoritariamente con las diferencias en la proporción de fases cristalinas desvitrificadas, mientras que los cambios en la cromaticidad se pueden relacionar con las impurezas colorantes que contiene el ZnO MUESTRA (hierro y cobre principalmente). Los cambios no son excesivamente grandes, pero ya pueden comprometer la posible utilización del óxido en el sector de fritas.
- La valoración global que se puede realizar del ZnO MUESTRA es que su aceptación por parte del sector de fritas es poco probable (a menos que el precio del ZnO de calidad estándar alcance valores prohibitivos). Un primer problema es el color rojizo que imparte a las fritas cuando interviene en proporciones elevadas, que provocaría su rechazo inmediato por los usuarios de las mismas. Además se ha comprobado que dicho óxido empeora ligeramente las propiedades de los vidriados finales obtenidos con las fritas, lo cual sería otro motivo de rechazo por parte de los usuarios.
- Sin embargo se podrían plantear estrategias para introducir el ZnO MUESTRA en el sector de fritas, como una forma de abaratar los costes del ZnO, sustituyendo una parte del óxido de calidad estándar por su alternativa. De este modo no se alcanzaría la concentración crítica que genera el color rojizo, y por otra parte el efecto sobre las propiedades de los vidriados sería mucho más reducido. Aunque esta estrategia podría complicar ligeramente la gestión de la dosificación de materias primas, podría ser aceptada si la diferencia de coste compensase el esfuerzo.

RESPECTO A LA APLICABILIDAD DEL SUBPRODUCTO OBTENIDO (ÓXIDO DE ZINC) EN APLICACIONES CERÁMICAS (SÍNTESIS DE COLORANTES).

Los resultados de la caracterización de la ZnO MUESTRA, muestra las siguientes conclusiones teóricas para esta aplicación industrial:

- El ZnO MUESTRA es una materia prima muy interesante para algunas aplicaciones cerámicas, por su pequeño tamaño de partícula primaria y su elevada superficie específica. Sin embargo la presencia de zinc metálico e impurezas cromóforas en el mismo, introducen incertidumbres sobre su idoneidad, y por tanto habría que ensayar su comportamiento en cada aplicación concreta.
- La presencia de zinc metálico sin reaccionar en el ZnO MUESTRA puede conferirle la capacidad de actuar como reductor, lo cual puede afectar negativamente al estado de oxidación de algunos elementos presentes en la síntesis de colorantes. Además, es posible que el zinc metálico también sea responsable de la menor velocidad de sinterización de este óxido.
- También cabe destacar que la cristalinidad del ZnO MUESTRA es mucho menor que la apreciada en la ZnO REFERENCIA, como se deduce de la menor

intensidad de la señal recogida y la mayor anchura de los picos (Figura 108). Estas diferencias se pueden traducir en una reactividad diferente, sobre todo si ha de incorporarse a procesos basados en reacciones entre sólidos, como es el caso de la síntesis de colorantes cerámicos.

Los resultados obtenidos permiten extraer las siguientes conclusiones en cuanto al comportamiento del ZnO MUESTRA cuando se incorpora a los colorantes cerámicos:

- La utilización del ZnO MUESTRA permite generar las estructuras cristalinas de los dos pigmentos investigados, si bien en el caso de las espinelas presenta cierta tendencia a formar varias fases de estructura muy similar, en lugar de una espinela única. Este fenómeno puede estar relacionado con algunas de las impurezas presentes en el ZnO MUESTRA, especialmente el Al_2O_3 que tiende a formar estructuras del mismo tipo en presencia de cationes divalentes como el zinc.
- Se han detectado indicios de que las reacciones implicadas en la síntesis de los colorantes tienden a producirse a menor velocidad cuando se utiliza el ZnO MUESTRA. Concretamente a igualdad de tratamiento térmico, suele quedar algo de materia prima por reaccionar, cuando con el ZnO REFERENCIA la reacción ha sido completa.
- Se ha verificado que el ZnO MUESTRA ejerce una notable influencia sobre el poder colorante de los colorantes sintetizados, ya que éstos tienden a generar colores menos luminosos, menos rojizos y menos amarillentos en el gres porcelánico. Este efecto se puede relacionar con la presencia de Cu como impureza en el óxido de zinc, ya que el CuO tiende a generar coloraciones verdes o azuladas en los materiales cerámicos.
- Dependiendo del pigmento a sintetizar, la utilización del ZnO MUESTRA puede resultar beneficiosa o perjudicial sobre el poder colorante. La influencia detectada resultaría favorable en el caso de sintetizar colorantes verdes y/o azulados (willemita dopada con Co), pero totalmente perjudicial cuando se intentase sintetizar colorantes rojizos y/o amarillentos (la espinela ensayada).
- La valoración global que cabe realizar sobre la viabilidad del uso del óxido de zinc obtenido a partir del reciclado del zámak en el sector de colorantes cerámicos no puede ser general. Desde el punto de vista de las reacciones de síntesis y de las fases cristalinas formadas, la incorporación de este óxido no provoca ningún cambio que no pueda ser amortiguado o subsanado mediante la adaptación de las condiciones de síntesis (mineralizadores o tratamientos térmicos empleados). Sin embargo sus efectos sobre el poder colorante limitan su aplicación a los colorantes que posean tonalidades azuladas, verdosas o negras, excluyendo su utilización en los colorantes con tonos marrones, rojizos o amarillentos. En consecuencia, la viabilidad del uso del ZnO MUESTRA tendrá que establecerse en cada caso concreto mediante un protocolo experimental adecuado, que podría ser similar al utilizado en la elaboración de este estudio.

Estas conclusiones llevan a definir las líneas de trabajo futuras a seguir a nivel específico (apartado “VI LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS”).

VI. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

Tras las conclusiones obtenidas con la presente investigación, se plantean las siguientes líneas de investigación futura:

- **Aplicar el protocolo de descatalogación definido a otros residuos peligrosos.** Al ser una problemática ambiental extensible a todos los sectores industriales, se puede realizar una selección de residuos peligrosos de otros sectores industriales y aplicarles el protocolo de descatalogación definido para estudiar su resultado y valorar como influye a la administración competente, a la hora de legislar un protocolo con la misma finalidad.
- **Diseño y desarrollo de planta pre-industrial para la obtención en continuo de ZnO a partir de residuos procedentes de los procesos de inyección de zámak.** Una vez validada a nivel pre-industrial la tecnología del arco voltaico para la obtención de óxido de zinc por sublimación de residuos metálicos procedentes de la industria de la inyección de piezas de zámak, se puede llevar a cabo el escalado a nivel industrial para poder comercializar este subproducto tan ampliamente utilizado. Para ello se hace necesario optimizar el diseño de la planta piloto de sublimación por arco voltaico, para así incrementar la eficacia del proceso, eliminando la presencia de restos de zinc metálico en la muestras de óxido de zinc que se obtenga, de este modo se podrá automatizar y hacer estable la generación del arco voltaico por lo que se propone el uso de la tecnología del plasma para generar dicho arco voltaico. El plasma tiene una serie de ventajas con respecto al TIG, ya que no requiere de consumibles (electrodos) y la distancia con el material metálico al que se quiere aplicar el arco voltaico ya no es tan crítico como en el TIG (de apenas unos mm). En la actualidad, se está llevando a cabo este diseño y desarrollo, y el autor de la presente tesis participa en el grupo investigador que lo está ejecutando.

Además la planta piloto será capaz de tratar tanto los residuos con una sola fracción metálica (escorias de fundición, virutas y piezas defectuosas) como los que contengan dos fracciones (polimérica y metálica, o sea, los lodos de vibrado). Para el tratamiento de esta segunda familia de residuos, se requiere de un tratamiento previo de trituración/molienda, pirólisis y posterior reducción, para poder incluirse con el resto de residuos de una sola fracción metálica.

- **Validar una tecnología que permita la separación física de las partículas poliméricas de las metálicas que constituyen los residuos de los lodos de vibrado.** Pero para ello debe procederse a la separación de ambas partículas que por su estado de agregación (polvo) y tamaño de partícula (muy fino) lo

dificultan considerablemente y hacen que hasta la actualidad no se haya desarrollado una solución técnica viable para ello.

Para la separación de estas partículas se pueden aprovechar las diferentes propiedades físico-mecánicas de las mismas y optimizar la aplicación de diferentes métodos de separación (densimetría, electromagnetismo por corrientes de Eddy (Efecto Magnus), pirólisis, digestión ácida, electrodeposición metálica con etapa de purificación,...).

- **Validar una tecnología que permita la valorización material o energética de la fracción polimérica, obtenida del desarrollo descrito en el punto anterior, procedente de los residuos de lodos de vibrado.** Para ello debería testarse tecnologías como las descritas en el apartado “IV.4 Valorización de residuos”, de valorización energética y/o de valorización material (hidrogenación, craking,...).

- **Validar el uso del ZnO MUESTRA como estabilizante en resinas de PVC.** Una de las aplicaciones que sería interesante estudiar en un futuro es la del óxido de zinc como estabilizante para la industria del PVC. En la actualidad los estabilizantes utilizados para la estabilización del PVC son compuestos de plomo y cadmio, los cuales pueden ser tóxicos o muy tóxicos. Es por ello que desde hace unos años la industria del PVC esta buscando alternativas a su uso. Hay que tener en cuenta que el problema radica en la posibilidad de que haya cadmio en los productos importados, por lo que la industria exige que se prohíba la importación de productos que lo contengan.

Del mismo modo el dioctilestaño, utilizado como estabilizante, es, probablemente, tóxico para el sistema inmune, pero este efecto tóxico no se ha observado en los demás compuestos estánnicos.

De acuerdo con los resultados obtenidos de unos estudios iniciales realizados por AIJU, los mejores sustitutos son los estabilizantes de calcio-zinc. De este modo el óxido de zinc cobra vital importancia, como posible sustituto de los estabilizantes tóxicos que se están utilizando en la actualidad.

En unos primeros ensayos, se prepararon pastas de PVC plastificado con 50 pcr de DOA (adipato de dioctilo) y cantidades variables de óxido de zinc en polvo. Adicionalmente, se han preparado pastas con 3 pcr de estabilizante comercial.

Una vez preparadas y desgasificadas, las pastas se han curado en estufa a 120 °C durante 20 minutos.

La determinación de la capacidad estabilizadora se ha establecido en la temperatura a la que comienza la descomposición térmica del PVC mediante termogravimetría.

Las primeras conclusiones que se obtuvieron fueron las siguientes:

- La obtención de la temperatura de degradación más baja no se tendrá en cuenta en la evaluación. Es probable que dicho estabilizante no sea el más adecuado indicando la temperatura de 100 °C una degradación del propio estabilizante.
- Respecto a la presencia de ZnO en las muestras de PVC plastificado, preparadas para la evaluación de su capacidad estabilizadora, a la vista de los resultados obtenidos, se obtiene que dicho compuesto no mejore significativamente la estabilización térmica del PVC. En este sentido, es posible que este hecho se deba a la concentración estudiada.

Por lo que, sin descartar la integración del óxido de zinc como estabilizante del PVC, se debería proponer la ampliación de la concentración del óxido a cantidades superiores y su posterior estudio termogravimétrico.

- **Validar el uso del ZnO MUESTRA como catalizador en la vulcanización de caucho/eva.**

Otra validación que sería interesante es como catalizador en la vulcanización de caucho/eva. Para ello se debe tener en cuenta que el uso del óxido de zinc en los sistemas de vulcanización de caucho y de espumación de EVA, las propiedades requeridas se centran en los siguientes aspectos:

a) Propiedades físicas:

Área específica: este parámetro determina el grado de efectividad de ZnO dentro de las mezclas de caucho y/o plásticos. Como referencia este valor en los ZnO comerciales se sitúa entre 3 – 7 m²/g.

Tamaño de partícula: Este parámetro es muy importante ya que marca el grado de integración del producto dentro de las mezclas. Siempre interesa que el tamaño de partícula sea lo más bajo posible, preferiblemente por debajo de 45 micras.

b) Propiedades químicas:

Es importante el nivel de riqueza del óxido de zinc, ya que a mayor riqueza se mejoran los procesos de vulcanización y espumación del caucho y del EVA.

Los ZnO comerciales tienen valores por encima del 99% de pureza.

La presencia de ciertas impurezas del tipo Mg o Si, presentes en el zámak podrían no ser significativas. Aunque otros elementos como el Ni, Fe, Cu, Sn y Al, podrían tener un efecto incluso favorecedor en la descomposición del espumante, aunque nunca deberían de ser superiores al 0'01%.

- **Validar el uso del ZnO MUESTRA como soporte para catalizadores en el reformado de bioetanol.**

Por último sería interesante validar el óxido de zinc obtenido como soporte para catalizadores en el reformado de bioetanol, para ello se debería tener en cuenta que los requerimientos del ZnO reciclado deberían ser los siguientes:

a) Propiedades Físicas:

Área específica: este parámetro físico resulta determinante a la hora de preparar catalizadores de alta actividad. Hay que tener en cuenta que los centros activos (en nuestro caso Co y Ni) se incorporarán al ZnO por impregnación húmeda a volumen de poro por lo que cuanto mayor área específica posea el ZnO mejor será la dispersión de estos metales y por tanto su actividad. Por este motivo si se consigue mejorar el área específica de ZnO reciclado, posiblemente mejoremos la actividad de los catalizadores finales. Sería por tanto recomendable que el ZnO reciclado presentara áreas superiores a la presentada por el ZnO comercial (2'5-12 m²/g).

Tamaño de las partículas de ZnO: el tamaño de partícula esta inversamente relacionado con el área superficial de manera que a menor tamaño de partícula mayor área. Por esta razón interesa tamaños de partícula del ZnO reciclado lo más pequeños posibles, preferiblemente por debajo de los 100 nm.

b) Propiedades químicas:

Básico o Neutro: los materiales con características básicas o neutras presentan excelentes propiedades como soportes de catalizadores de reformado de bioetanol.

De esta forma la presencia de ciertas impurezas del tipo Mg o Si, presentes en las escorias de zámak, podría ser positiva. Para este tipo de elementos se estima que su proporción en el ZnO reciclado no debería superar el 2% en peso.

Composición química: otros elementos que también están presentes en las escorias de Zámak y cuya presencia podría suponer una mejora en las propiedades finales del ZnO reciclado como soporte serían: Ni, Fe, Cu, Sn y Al. Hay que tener en cuenta que estos elementos favorecen la reacción de reformado de bioetanol por lo que su presencia podría suponer una importante ventaja. El porcentaje estimado para estos elementos en el ZnO reciclado no debería superar el 5% en peso.

Si se consigue un ZnO reciclado que incluya la totalidad o parte de las propiedades físico-químicas que aquí se mencionan, dispondremos de un soporte de excelente valía para su uso en la preparación de catalizadores de reformado de bioetanol de alta actividad, selectividad y estabilidad.

VII. REFERENCIAS

1. Evelin D. Bliznakov, C.C.W., Montgomery T. Shaw, *Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea-formaldehyde resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **vol 77**: p. 3220–3227.
2. P. Girods, Y.R., A. Dufour, C. Rogaume, A. Zoulalian., *Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea–formaldehyde resin*. Renewable Energy, 2008. **vol. 33, no. 4**: p. 648-654.
3. Pierre Girods, A.D., Yann Rogaume, Caroline Rogaume, André Zoulalian, *Pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **vol. 81, no. 1**: p. 113-120.
4. Xuguang Jiang Chunyu Li, Y.C., Jianhua Yan, *TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **vol 173**: p. 205–210.
5. Yongshun Feng, J.M., Shihua Chan, Zhiyi –huang, Zhiming Yu, *The influence of urea formaldehyde resins on pyrolysis characteristics and products of wood-based panels*. BioResources 7 (4), 2012: p. 4600-4613.
6. White, R.A., *ANALYSIS OF NON-FERROUS METALS*, in *Analytical Chemistry in the Exploration, Mining and Processing of Materials*, A.S.W. Steele, Editor. 1978, Pergamon. p. 1519-1531.
7. Nilsson, A., P. Gabrielson, and J.-E. Ståhl, *Zinc-alloys as tool materials in short-run sheet-metal forming processes: Experimental analysis of three different zinc-alloys*. Journal of Materials Processing Technology, 2002. **125–126**: p. 806-813.
8. Lynch, R.F., *Zinc: Alloying, Thermomechanical Processing, Properties, and Applications*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K.H.J.B.W.C.C.F.I.J.K.M. Veyssi re, Editor. 2001, Elsevier: Oxford. p. 9869-9883.
9. *Mechanical and physical properties*. Metal Finishing, 2001. **99(2)**: p. 116.
10. Miki, T., et al., *Hydrometallurgical Extraction of Zinc from CaO Treated EAF Dust in Ammonium Chloride Solution*. Journal of Hazardous Materials.
11. Hambidge, K.M., N.F. Krebs, and L.V. Miller, *Zinc: Physiology and Health Effects*, in *Encyclopedia of Food and Health*, B. Caballero, P.M. Finglas, and F. Toldr , Editors. 2016, Academic Press: Oxford. p. 633-637.
12. C mara-Martos, F. and R. Moreno-Rojas, *Zinc: Properties and Determination*, in *Encyclopedia of Food and Health*, B. Caballero, P.M. Finglas, and F. Toldr , Editors. 2016, Academic Press: Oxford. p. 638-644.
13. Ma, N., *Recycling of basic oxygen furnace steelmaking dust by in-process separation of zinc from the dust*. Journal of Cleaner Production.
14. Freemantle, C.S. and N. Sacks, *The impact of zinc recycling on the slurry rheology of WC–6 wt.% Co cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015. **49**: p. 99-109.
15. Guanghua, Z. and W. Guangfu, *Investigation of the particulate derived from indigenous zinc smelting using PIXE analytical technique*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **136–138**: p. 966-969.
16. Bi, X., et al., *Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China*. Environment International, 2006. **32(7)**: p. 883-890.
17. *97/02227 Development of reduction smelting technology for zinc oxide materials by using a pilot scale flash furnace*. Fuel and Energy Abstracts, 1997. **38(3)**: p. 178.
18. *Capability Statements Ausmelt NonFerrous Capability*. 2010; Available from: www.ausmelt.com.au.
19. *Recycling Resources*. 2009; Available from: www.steel.org.
20. *Some aspects of the production of ferrochrome alloys in pilot DC arc furnaces at Mintek* 2010.
21. (EEUU), U.E.P.A.C., *Flame reactor technology*. 1991.
22. Association, I.Z., *Zinc Oxide Applications*. 2014.

23. Mauricio, M.R., et al., *Zinc oxide composites prepared by in situ process: UV barrier and luminescence properties*. Materials Letters, 2014. **125**: p. 75-77.
24. Malyshev, A.V., E.N. Lysenko, and V.A. Vlasov, *Microstructure, electromagnetic and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by radiation-thermal heating*. Ceramics International, 2015. **41**(10, Part A): p. 13671-13675.
25. Louhichi, M., et al., *Structural and photoluminescence properties of Al-doped zinc oxide nanoparticles synthesized in polyol*. Applied Surface Science, 2015. **356**: p. 998-1004.
26. Jeyasubramanian, K., G.S. Hikku, and R.K. Sharma, *Photo-catalytic degradation of methyl violet dye using zinc oxide nano particles prepared by a novel precipitation method and its anti-bacterial activities*. Journal of Water Process Engineering, 2015. **8**: p. 35-44.
27. Habibi, M.H. and E. Shojaee, *Synthesis, characterization and properties of nanostructure zinc oxide/cobalt oxide composite film coated on glass by sol-gel spin-coating process for textile dye removal in aqueous solution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(4): p. 2298-2300.
28. Chandrakala, H.N., et al., *Optical properties and structural characteristics of zinc oxide/ cerium oxide doped polyvinyl alcohol films*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **586**: p. 333-342.
29. Arul Mary, J., et al., *Experimental and first-principles DFT studies of electronic, optical and magnetic properties of cerium-manganese codoped zinc oxide nanostructures*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. **34**: p. 27-38.
30. Inc, F.M., *The Global Market for Zinc Oxide Nanoparticles*. 2014.
31. Zarrinkhameh, M., A. Zendehnam, and S.M. Hosseini, *Fabrication of polyvinylchloride based nanocomposite thin film filled with zinc oxide nanoparticles: Morphological, thermal and optical characteristics*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **30**: p. 295-301.
32. Seil, J.T. and T.J. Webster, *Reduced Staphylococcus aureus proliferation and biofilm formation on zinc oxide nanoparticle PVC composite surfaces*. Acta Biomaterialia, 2011. **7**(6): p. 2579-2584.
33. Khan, M.M.A., Rafiuddin, and Inamuddin, *PVC based polyvinyl alcohol zinc oxide composite membrane: Synthesis and electrochemical characterization for heavy metal ions*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013. **19**(4): p. 1365-1370.
34. Cal, B.R.C., *Evaluación de elastómeros vulcanizados*. AFINIDAD LXIX, 2012. **Abril-Junio**: p. 558.
35. Abellán, H., *Agentes de espumación para materiales termoplásticos*. Revista Plásticos Modernos, 1976. **nº 238, Abril**
36. Kim, K.-S.a.Y.-K.L., *The active phase of NaCo/ZnO catalyst for ethanol steam reforming: EXAFS and in situ XANES studies*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(11): p. 5378-5382.
37. Law, Y.T., et al., *A comparative study of ethanol reactivity over Ni, Co and NiCo-ZnO model catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 2014. **381**(0): p. 89-98.
38. Llorca, J., et al., *Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol*. Journal of Catalysis, 2004. **222**(2): p. 470-480.
39. Casanovas, A., et al., *Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(15): p. 7690-7698.
40. Da Costa-Serra, J.F.e.a., *Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **Volume 35, July** (Issue 13): p. 6709-6716.
41. Duan, S.a.S.S., *Catalytic Conversion of Ethanol to Hydrogen Using Combinatorial Methods*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(16): p. 6381-6386.
42. Szijjártó, G.P., A. Tompos, and J.L. Margitfavi, *High-throughput and combinatorial development of multicomponent catalysts for ethanol steam reforming*. Applied Catalysis A: General, 2011. **391**(1-2): p. 417-426.

43. G. Auer, W.D.G., B. Jahn, *Industrial Inorganic Pigments*, 3rd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
44. Mahmud, S.A., M.J.; Putrus, G.A.; Chong, J.; Mohamad,, *Nanostructure of ZnO fabricated via French process and its correlation to electrical properties of semiconducting varistors*. Synth. React. Inorg. Met. Org. Nano Met. Chem. 2003, 36, 2003: p. 155-159.
45. Socrates, G., *Infrared characterisc group frequencies: tables and charts*, Chichester, Editor. 1997.
46. Charsley, E.L.a.W., S., *Thermal analysis, techniques and aplications*. 1992.
47. Anzano, J.M., et al., *Zinc and Manganese Analysis in Maize by Microwave Oven Digestion and Flame Atomic Absorption Spectrometry*. Journal of Food Composition and Analysis, 2000. **13**(5): p. 837-841.
48. Schlett, Z., F. Claiçi, I. Mihalca, and M. Lung, *A new static separator for metallic particles from metal-plastic mixtures, using Eddy Currents*. Minerals Engineering 2002. **15**: p. 111-113.
49. Fraunholz, N., P. C. Rem, and Haeser Pacm, *Dry Magnus Separation*. Minerals Engineering, 2002. **15**: p. 45-51.
50. Lungu, M., *Separation of small nonferrous particles using an angular rotary drum eddy-current separator with permanent magnets* International Journal of Mineral Processing. **78**(1).
51. Lungu, M., *Separation of small metallic nonferrous particles in low concentration from mineral wastes using dielectrophoresis*. International Journal of Mineral Processing. **78**(4).
52. Lungu, M., *Separation of small nonferrous particles using an angular rotary drum eddy-current separator with permanent magnets*. International Journal of Mineral Processing. **78**(1).
53. Lungu, M.S., Z., *Vertical drum eddy-current separator with permanent magnets*. International Journal of Mineral Processing. **63**(4).
54. Shunli Zhanga, E.F., Bo Arvidsonb and William Moss, *Aluminum recovery from electronic scrap by High-Force® eddy-current separators*. Resources, Conservation and Recycling. **23**(4).
55. Ramanathan, T. and Y.-P. Ting, *Selection of wet digestion methods for metal quantification in hazardous solid wastes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(3): p. 1459-1467.
56. Reyes-Vidal, Y., et al., *Electrodeposition, characterization, and antibacterial activity of zinc/silver particle composite coatings*. Applied Surface Science, 2015. **342**: p. 34-41.
57. Mathot, V., *Calorimetry and thermal analysis of polymers*. 1994.
58. Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. 1957: p. 29 (11).
59. Nairn, J.A., *Polymer characterization*. 2003.
60. C. C. W. Evelin D. Bliznakov, M.T.S., Journal of Applied Polymer Science, 2000. **vol 77**: p. 3220–3227.
61. Gabriel Pinto, A.-K.M., *Conducting polymer composites of zinc-filled urea–formaldehyde*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **Vol. 96**: p. 2011–2015.
62. Lokensgard, R., *Industria del Plástico. Plástico Industrial*. 2000: Ed. Paraninfo.

VIII. APÉNDICES

1. Listado de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla I.1. Residuos derivados de la inyección de zámak..... | 46 |
| Tabla I.2. Tipos de moletas..... | 47 |
| Tabla I.3. Propiedades del ZnO..... | 55 |
| Tabla I.4. Características más importantes de las diferentes calidades de ZnO..... | 56 |
| Tabla III.1. Propiedades físicas y químicas LDPE ALCUDIA PE-019..... | 72 |
| Tabla III.2. Propiedades químicas del ZnO AZSA 37 402..... | 72 |
| Tabla III.3. Propiedades físicas del ZnO AZSA 37 402..... | 73 |
| Tabla III.4. Condiciones generales equipo Thermo Fluorescencia Rayos X..... | 88 |
| Tabla III.5. Métodos de caracterización para descatalogar residuos..... | 90 |
| Tabla III.6. Mezclas LDPE – LODO UREA..... | 100 |
| Tabla III.7. Características del equipo DSC..... | 104 |
| Tabla IV.1. Matriz DAFO..... | 116 |
| Tabla IV.2. Matriz DAFO/CAME (DEBILIDADES-CORREGIR)..... | 118 |
| Tabla IV.3. Matriz DAFO/CAME (AMENAZAS-AFRONTAR)..... | 119 |
| Tabla IV.4. Matriz DAFO/CAME (FORTALEZAS-MANTENER)..... | 120 |
| Tabla IV.5. Matriz DAFO/CAME (OPORTUNIDADES-EXPLOTAR)..... | 121 |
| Tabla IV.6. Estrategia de futuro: incremento de la labor de los motores tecnológicos y asesores ambientales..... | 122 |
| Tabla IV.7. Estrategia de futuro: mayor implicación de las empresas en actividades de I+D+i+S..... | 123 |
| Tabla IV.8. Estrategia de futuro: cooperación como base de la cultura empresarial..... | 123 |
| Tabla IV.9. Resultados de humedad..... | 132 |
| Tabla IV.10. Resultados termogravimetría lodos de vibrado..... | 135 |
| Tabla IV.11. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 1)..... | 142 |
| Tabla IV.12. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 2)..... | 143 |
| Tabla IV.13. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 3)..... | 144 |
| Tabla IV.14. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 4)..... | 145 |
| Tabla IV.15. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 5)..... | 146 |
| Tabla IV.16. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 6)..... | 147 |
| Tabla IV.17. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 7)..... | 148 |
| Tabla IV.18. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 8)..... | 149 |

| | |
|--|-----|
| Tabla IV.19. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 9)..... | 150 |
| Tabla IV.20. Resultados fluorescencia rayos X (muestra 10)..... | 151 |
| Tabla IV.21. Resultados ensayos descatalogación. | 152 |
| Tabla IV.22. Composición química. | 154 |
| Tabla IV.23. Resultados Difractómetro Rayos X (Intensidad de la reflexión más importante en número de cuentas). | 155 |
| Tabla IV.24. Diámetros característicos de las distribuciones granulométricas de los ZnO (μm). | 158 |
| Tabla IV.25. Superficie específica de los óxidos de zinc (en m^2/g). | 158 |
| Tabla IV.26. Resultados caracterización de la etapa de lixiviación. | 168 |
| Tabla IV.27. Resultados electrodeposición..... | 168 |
| Tabla IV.28. Resultados ensayo tracción LDPE sin carga. | 176 |
| Tabla IV.29. Resultados ensayo tracción LDPE con 5% carga de lodo urea..... | 177 |
| Tabla IV.30. Resultados ensayo tracción LDPE con 10% carga de lodo urea..... | 177 |
| Tabla IV.31. Resultados ensayo tracción LDPE con 20% carga de lodo urea..... | 177 |
| Tabla IV.32. Resultados ensayo tracción LDPE con 30% carga de lodo urea..... | 178 |
| Tabla IV.33. Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con urea..... | 179 |
| Tabla IV.34. Resultados ensayo flexión LDPE sin carga..... | 179 |
| Tabla IV.35. Resultados ensayo flexión LDPE con 5% carga de lodo urea. | 180 |
| Tabla IV.36. Resultados ensayo flexión LDPE con 10% carga de lodo urea. | 180 |
| Tabla IV.37. Resultados ensayo flexión LDPE con 20% carga de lodo urea. | 180 |
| Tabla IV.38. Resultados ensayo flexión LDPE con 30% carga de lodo urea. | 181 |
| Tabla IV.39. Evolución parámetros flexión con diversos % de carga de lodo con urea..... | 181 |
| Tabla IV.40. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 5% carga de lodo urea..... | 183 |
| Tabla IV.41. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 10% carga de lodo urea..... | 183 |
| Tabla IV.42. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 20% carga de lodo urea..... | 183 |
| Tabla IV.43. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 30% carga de lodo urea..... | 184 |
| Tabla IV.44. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con urea..... | 184 |
| Tabla IV.45. Resultados ensayo dureza shore LDPE sin carga. | 185 |
| Tabla IV.46. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 5% carga de lodo urea. | 185 |
| Tabla IV.47. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 10% carga de lodo urea. | 186 |
| Tabla IV.48. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 20% carga de lodo urea. | 186 |
| Tabla IV.49. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 30% carga de lodo urea. | 186 |
| Tabla IV.50. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con urea. | 187 |

| | |
|--|-----|
| Tabla IV.51. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con urea..... | 189 |
| Tabla IV.52. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con urea..... | 191 |
| Tabla IV.53. Resultados ensayo medición color LDPE sin carga..... | 192 |
| Tabla IV.54. Resultados ensayo medición color LDPE con 5% carga de lodo urea. | 192 |
| Tabla IV.55. Resultados ensayo medición color LDPE con 10% carga de lodo urea. | 192 |
| Tabla IV.56. Resultados ensayo medición color LDPE con 20% carga de lodo urea. | 193 |
| Tabla IV.57. Resultados ensayo medición color LDPE con 30% carga de lodo urea. | 193 |
| Tabla IV.58. Evolución parámetros color con diversos % de carga de lodo con urea..... | 194 |
| Tabla IV.59. Resultados ensayo degradación color LDPE sin carga. | 196 |
| Tabla IV.60. Resultados ensayo degradación color LDPE con 5% carga de lodo urea..... | 198 |
| Tabla IV.61. Resultados ensayo degradación color LDPE con 10% carga de lodo urea..... | 200 |
| Tabla IV.62. Resultados ensayo degradación color LDPE con 20% carga de lodo urea..... | 202 |
| Tabla IV.63. Resultados ensayo degradación color LDPE con 30% carga de lodo urea..... | 204 |
| Tabla IV.64. Resultados ensayo tracción LDPE con 5% carga de lodo poliéster. | 208 |
| Tabla IV.65. Resultados ensayo tracción LDPE con 10% carga de lodo poliéster. | 208 |
| Tabla IV.66. Resultados ensayo tracción LDPE con 20% carga de lodo poliéster. | 209 |
| Tabla IV.67. Resultados ensayo tracción LDPE con 30% carga de lodo poliéster. | 209 |
| Tabla IV.68. Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con poliéster. . | 210 |
| Tabla IV.69. Resultados ensayo flexión LDPE con 5% carga de lodo poliéster..... | 211 |
| Tabla IV.70. Resultados ensayo flexión LDPE con 10% carga de lodo poliéster..... | 211 |
| Tabla IV.71. Resultados ensayo flexión LDPE con 20% carga de lodo poliéster..... | 211 |
| Tabla IV.72. Resultados ensayo flexión LDPE con 30% carga de lodo poliéster..... | 212 |
| Tabla IV.73. Evolución parámetros flexión con diversos % de carga de lodo con poliéster. ... | 212 |
| Tabla IV.74. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 5% carga de lodo poliéster..... | 214 |
| Tabla IV.75. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 10% carga de lodo poliéster. | 214 |
| Tabla IV.76. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 20% carga de lodo poliéster. | 214 |
| Tabla IV.77. Resultados ensayo impacto charpy LDPE con 30% carga de lodo poliéster. | 215 |
| Tabla IV.78. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con poliéster. . | 215 |
| Tabla IV.79. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 5% carga de lodo poliéster. | 216 |
| Tabla IV.80. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 10% carga de lodo poliéster..... | 216 |
| Tabla IV.81. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 20% carga de lodo poliéster. | 217 |
| Tabla IV.82. Resultados ensayo dureza shore LDPE con 30% carga de lodo poliéster. | 217 |

| | |
|---|-----|
| Tabla IV.83. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con poliéster. | 218 |
| Tabla IV.84. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con poliéster. | 220 |
| Tabla IV.85. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con poliéster. | 222 |
| Tabla IV.86. Resultados ensayo medición color LDPE con 5% carga de lodo con poliéster... | 223 |
| Tabla IV.87. Resultados ensayo medición color LDPE con 10% carga de lodo con poliéster. | 223 |
| Tabla IV.88. Resultados ensayo medición color LDPE con 20% carga de lodo con poliéster. | 224 |
| Tabla IV.89. Resultados ensayo medición color LDPE con 30% carga de lodo con poliéster. | 224 |
| Tabla IV.90. Evolución parámetros color con diversos % de carga de lodo con poliéster. | 225 |
| Tabla IV.91. Resultados ensayo degradación color LDPE con 5% carga de lodo con poliéster. | 227 |
| Tabla IV.92. Resultados ensayo degradación color LDPE con 10% carga de lodo con poliéster. | 229 |
| Tabla IV.93. Resultados ensayo degradación color LDPE con 20% carga de lodo con poliéster. | 231 |
| Tabla IV.94. Resultados ensayo degradación color LDPE con 30% carga de lodo con poliéster. | 233 |
| Tabla IV.95. Composición de las fritas (% en peso). | 238 |
| Tabla IV.96. Temperaturas características de las fritas (°C). | 241 |
| Tabla IV.97. Brillo de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMA y FMI, cocidos con 6 minutos de permanencia a varias temperaturas. | 246 |
| Tabla IV.98. Coordenadas cromáticas de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMA y FMI, cocidos con 6 minutos de permanencia a varias temperaturas. | 247 |

2. Listado de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Ubicación geográfica de la Foia de Castalla. | 21 |
| Figura 2. Distribución de polígonos por poblaciones. | 22 |
| Figura 3. Distribución de empresas por poblaciones. | 23 |
| Figura 4. Categorías por IAE y CNAE (1 de 2). | 24 |
| Figura 5. Categorías por IAE y CNAE (2 de 2). | 25 |
| Figura 6. Distribución de actividades por IAE. | 26 |
| Figura 7. Distribución de procesos productivos. | 27 |
| Figura 8. Distribución de residuos no peligrosos por proceso. | 28 |
| Figura 9. Generación residuos no peligrosos. | 29 |
| Figura 10. Problemáticas residuos no peligrosos. | 29 |
| Figura 11. Residuos peligrosos en transformación de plásticos. | 30 |
| Figura 12. Residuos peligrosos en recubrimientos superficiales. | 30 |
| Figura 13. Residuos peligrosos en transformación de metal. | 31 |
| Figura 14. Residuos peligrosos en acabado, envasado y comercialización. | 31 |
| Figura 15. Generación residuos peligrosos. | 31 |
| Figura 16. Problemáticas residuos peligrosos. | 32 |
| Figura 17. Distribución pequeños productores de residuos peligrosos. | 32 |
| Figura 18. Problemáticas almacenamiento residuos peligrosos. | 33 |
| Figura 19. Distribución autosuministros propios. | 33 |
| Figura 20. Distribución vertidos de proceso según su generación. | 34 |
| Figura 21. Distribución puntos de acometida de los vertidos industriales. | 34 |
| Figura 22. Distribución de empresas con potencial de mejora en parámetros de vertido. | 35 |
| Figura 23. Distribución de empresas con envases domiciliarios. | 35 |
| Figura 24. Tipología de envases y embalajes utilizados. | 36 |
| Figura 25. Distribución de empresas con reutilización interna de residuos de envases. | 36 |
| Figura 26. Distribución tipología focos atmosféricos. | 37 |
| Figura 27. Distribución posibilidad reducción focos atmosféricos. | 37 |
| Figura 28. Distribución posibles focos emisores de legionella. | 38 |
| Figura 29. Distribución empresas según requisitos de grupo de riesgo. | 39 |
| Figura 30. Distribución de empresas con medidas de ahorro acometidas. | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 31. Medidas de ahorro de recursos identificadas..... | 40 |
| Figura 32. Distribución combustibles utilizados..... | 41 |
| Figura 33. Distribución potencia de instalaciones fotovoltaicas identificadas..... | 41 |
| Figura 34. Detalle lingotes de zámak..... | 43 |
| Figura 35. Detalle artículo de zámak inyectado del sector juguete..... | 44 |
| Figura 36. Detalle proceso fundición e inyección: a) crisol de fundición, b) inyección y cierre de molde, c) refrigeración pieza moldeada y d) extracción pieza inyectada..... | 44 |
| Figura 37. Detalle piezas inyectadas antes y después del vibrado..... | 45 |
| Figura 38. Detalle vibros..... | 45 |
| Figura 39. Detalle moletas/chips/piedras vibrado..... | 45 |
| Figura 40. Detalle deshidratación filtro prensa..... | 46 |
| Figura 41. Detalle moletas poliéster, urea y cerámicas..... | 47 |
| Figura 42. Detalle desgaste paulatino moletas de urea..... | 48 |
| Figura 43. Detalle residuos de virutas de zámak..... | 48 |
| Figura 44. Mezcla piezas defectuosas con y sin recubrimiento final..... | 49 |
| Figura 45. Esquema del proceso hidrometalúrgico..... | 51 |
| Figura 46. Esquema del proceso Imperial Smelting..... | 53 |
| Figura 47. Principales usos del ZnO a nivel mundial..... | 57 |
| Figura 48. Espectrómetro por transformada de Fourier Nicolet 6700 FTIR. Detalle accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de reflexión en un punto..... | 75 |
| Figura 49. Analizador de humedad Cobos FD-720..... | 76 |
| Figura 50. TG, TA INSTRUMENT Q500..... | 76 |
| Figura 51. Detalle planta piloto arco voltaico..... | 77 |
| Figura 52. Detalle cámara de generación del arco voltaico..... | 77 |
| Figura 53. Detalle equipo TIG: a) partes equipo, b) generador, c) porta electrodos y d) regulación de aire comprimido..... | 78 |
| Figura 54. Detalle extracción: a) sección de salida y b) conducto comunicación..... | 79 |
| Figura 55. Detalle cámara filtrante..... | 79 |
| Figura 56. Equipo simultáneo TG-DTA / EM..... | 80 |
| Figura 57. Equipo ICP-MS ELAN DRC..... | 80 |
| Figura 58. Inyectora Mateu-Solé Meteor 270/75..... | 81 |
| Figura 59. Extrusora de doble husillo co-rotante..... | 81 |
| Figura 60. Máquina universal ensayos tracción y flexión IBERTEST ELIB 30..... | 82 |
| Figura 61. Máquina de impacto Charpy METROTEC..... | 82 |

| | |
|---|-----|
| Figura 62. Durómetro Shore D. | 83 |
| Figura 63. Distribución poblacional. | 84 |
| Figura 64. Cuestionarios utilizados. | 85 |
| Figura 65. a) Accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de reflexión en un punto, b) colocación de las muestras para análisis. | 87 |
| Figura 66. Detalle Orden MAM/304/2002. | 88 |
| Figura 67. Residuos seleccionados para protocolo de descatalogación. | 89 |
| Figura 68. Sublimación de la muestra. | 92 |
| Figura 69. Recogida del polvo retenido. | 92 |
| Figura 70. Detalle montaje pirólisis. | 95 |
| Figura 71. Lixiviación muestra 4. | 96 |
| Figura 72. Sistema de filtrado. | 97 |
| Figura 73. Montaje del proceso electrolítico. | 98 |
| Figura 74. Electrodo depositado con zinc. | 99 |
| Figura 75. Espacio de color CIELAB. | 106 |
| Figura 76. Extracción del crisol. | 108 |
| Figura 77. Enfriamiento rápido sobre agua. | 108 |
| Figura 78. Vitrificación de la frita obtenida. | 109 |
| Figura 79. Curva de cocción probetas. | 110 |
| Figura 80. Pigmentos cerámicos. | 111 |
| Figura 81. Homogeneización en molino planetario. | 112 |
| Figura 82. Detalle horno eléctrico. | 112 |
| Figura 83. Detalle crisoles de mullita. | 113 |
| Figura 84. Probetas prensadas. | 113 |
| Figura 85. Detalle muestras residuos: a) lodos de vibrado, b) escorias de fundición, c) virutas y d) piezas defectuosas con y sin recubrimiento. | 124 |
| Figura 86. Detalle de las 10 muestras de lodos de vibrado recogidas: a) muestra 1, b) muestra 2, c) muestra 3, d) muestra 4, e) muestra 5, f) muestra 6, g) muestra 7, h) muestra 8, i) muestra 9 y j) muestra 10. | 126 |
| Figura 87. Espectro FTIR (muestra 1). | 127 |
| Figura 88. Espectro FTIR (muestra 2). | 127 |
| Figura 89. Espectro FTIR (muestra 3). | 128 |
| Figura 90. Espectro FTIR (muestra 4). | 128 |
| Figura 91. Espectro FTIR (muestra 5). | 129 |

| | |
|---|-----|
| Figura 92. Espectro FTIR (muestra 6). | 129 |
| Figura 93. Espectro FTIR (muestra 7). | 130 |
| Figura 94. Espectro FTIR (muestra 8). | 130 |
| Figura 95. Espectro FTIR (muestra 9). | 131 |
| Figura 96. Espectro FTIR (muestra 10). | 131 |
| Figura 97. TG Muestra 1. | 136 |
| Figura 98. TG Muestra 2. | 136 |
| Figura 99. TG Muestra 3. | 137 |
| Figura 100. TG Muestra 4. | 137 |
| Figura 101. TG Muestra 5. | 138 |
| Figura 102. TG Muestra 6. | 138 |
| Figura 103. TG Muestra 7. | 139 |
| Figura 104. TG Muestra 8. | 139 |
| Figura 105. TG Muestra 9. | 140 |
| Figura 106. TG Muestra 10. | 140 |
| Figura 107. Detalle muestra recogida. | 154 |
| Figura 108. Comparación de un intervalo de los difractogramas de los dos óxidos de zinc. | 155 |
| Figura 109. ZnO REFERENCIA (SEM 600x y 6000x) | 156 |
| Figura 110. ZnO MUESTRA (SEM 600x y 6000x)..... | 156 |
| Figura 111. Distribuciones granulométricas acumuladas de los dos óxidos de zinc..... | 157 |
| Figura 112. Distribuciones granulométricas en frecuencias de los dos óxidos de zinc..... | 157 |
| Figura 113. Evolución de la contracción frente a la temperatura de los dos óxidos de zinc. | 159 |
| Figura 114. Detalle muestras calcinadas. | 162 |
| Figura 115. Espectro FTIR: Muestra 1 calcinada..... | 163 |
| Figura 116. Espectro FTIR: Muestra 2 calcinada..... | 163 |
| Figura 117. Espectro FTIR: Muestra 3 calcinada..... | 164 |
| Figura 118. Espectro FTIR: Muestra 4 calcinada..... | 164 |
| Figura 119. Espectro FTIR: Muestra 5 calcinada..... | 165 |
| Figura 120. Espectro FTIR: Muestra 6 calcinada..... | 165 |
| Figura 121. Espectro FTIR: Muestra 7 calcinada..... | 166 |
| Figura 122. Espectro FTIR: Muestra 8 calcinada..... | 166 |
| Figura 123. Espectro FTIR: Muestra 9 calcinada..... | 167 |
| Figura 124. Espectro FTIR: Muestra 10 calcinada..... | 167 |

| | |
|---|-----|
| Figura 125. Detalle IR antes y después de la combustión de la muestra 1..... | 169 |
| Figura 126. Típicos enlaces en la resina de UF..... | 171 |
| Figura 127. Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con urea..... | 179 |
| Figura 128. Evolución parámetro módulo elástico de flexión con diversos % de carga de lodo con urea..... | 182 |
| Figura 129. Evolución parámetro resistencia máxima de flexión con diversos % de carga de lodo con urea..... | 182 |
| Figura 130. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con urea..... | 185 |
| Figura 131. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con urea..... | 187 |
| Figura 132. Análisis calorimétrico de las muestras con diversos % de carga de lodos con urea..... | 188 |
| Figura 133. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con urea..... | 189 |
| Figura 134. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con urea: detalle temperatura degradación..... | 189 |
| Figura 135. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con urea..... | 191 |
| Figura 136. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea..... | 194 |
| Figura 137. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea..... | 195 |
| Figura 138. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea..... | 195 |
| Figura 139. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 196 |
| Figura 140. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 197 |
| Figura 141. Evolución del tono (b^*) del LDPE con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 197 |
| Figura 142. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 5% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 198 |
| Figura 143. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 5% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 199 |
| Figura 144. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 5% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 199 |
| Figura 145. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 10% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 200 |
| Figura 146. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 10% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 201 |

| | |
|--|-----|
| Figura 147. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 10% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 201 |
| Figura 148. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 20% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 202 |
| Figura 149. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 20% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 203 |
| Figura 150. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 20% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 203 |
| Figura 151. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 30% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 204 |
| Figura 152. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 30% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 205 |
| Figura 153. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 30% carga de lodo urea con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar..... | 205 |
| Figura 154. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea y con distintos tiempos de exposición solar en horas..... | 206 |
| Figura 155. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea y con distintos tiempos de exposición solar en horas..... | 207 |
| Figura 156. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con urea y con distintos tiempos de exposición solar en horas..... | 207 |
| Figura 157. Evolución parámetros tracción con diversos % de carga de lodo con poliéster. .. | 210 |
| Figura 158. Evolución parámetro módulo elástico de flexión con diversos % de carga de lodo con poliéster..... | 213 |
| Figura 159. Evolución parámetro resistencia máxima de flexión con diversos % de carga de lodo con poliéster..... | 213 |
| Figura 160. Evolución parámetros impacto con diversos % de carga de lodo con poliéster. .. | 216 |
| Figura 161. Evolución parámetros dureza shore con diversos % de carga de lodo con poliéster..... | 218 |
| Figura 162. Análisis calorimétrico de las muestras con diversos % de carga de lodos con poliéster..... | 219 |
| Figura 163. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con poliéster..... | 220 |
| Figura 164. Resultados calorimetría DSC muestras lodo con poliéster: detalle temperatura degradación..... | 220 |
| Figura 165. Resultados calorimetría DSC con exposición a la degradación por simulador solar muestras lodo con poliéster..... | 222 |
| Figura 166. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster..... | 225 |
| Figura 167. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster..... | 226 |

| | |
|--|-----|
| Figura 168. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster. | 226 |
| Figura 169. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 5% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 228 |
| Figura 170. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 5% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 228 |
| Figura 171. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 5% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 229 |
| Figura 172. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 10% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 230 |
| Figura 173. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 10% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 230 |
| Figura 174. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 10% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 231 |
| Figura 175. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 20% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 232 |
| Figura 176. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 20% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 232 |
| Figura 177. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 20% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 233 |
| Figura 178. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con 30% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 234 |
| Figura 179. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con 30% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 234 |
| Figura 180. Evolución del tono (b^*) del LDPE con 30% carga de lodo con poliéster con el tiempo de exposición a la degradación por simulador solar. | 235 |
| Figura 181. Evolución de la luminosidad (L^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster y con distintos tiempos de exposición solar en horas. | 236 |
| Figura 182. Evolución de la saturación (a^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster y con distintos tiempos de exposición solar en horas. | 236 |
| Figura 183. Evolución del tono (b^*) del LDPE con varios % de carga de lodo de vibrado con poliéster y con distintos tiempos de exposición solar en horas. | 237 |
| Figura 184. Detalle fritas FMA y FMI. | 239 |
| Figura 185. Difractograma de la frita FMI. | 240 |
| Figura 186. Difractograma de la frita FMA. | 240 |
| Figura 187. Curvas contracción-temperatura de las fritas FMA y FMI. | 242 |
| Figura 188. Análisis térmico diferencial de las fritas FMA y FMI. | 243 |
| Figura 189. Análisis termogravimétrico de las fritas FMA y FMI. | 244 |

| | |
|---|-----|
| Figura 190. Evolución del brillo en los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas. | 247 |
| Figura 191. Evolución de la coordenada L^* de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas..... | 248 |
| Figura 192. Evolución de la coordenada a^* de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas..... | 249 |
| Figura 193. Evolución de la coordenada b^* de los vidriados obtenidos a partir de las fritas FMI y FMA cocidos a varias temperaturas..... | 249 |
| Figura 194. Evolución de L^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cobalto/zinc diferentes. | 251 |
| Figura 195. Evolución de a^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cobalto/zinc diferentes. | 252 |
| Figura 196. Evolución de b^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210°C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cobalto/zinc diferentes. | 252 |
| Figura 197. Evolución de L^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cromo/aluminio diferentes.... | 253 |
| Figura 198. Evolución de a^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cromo/aluminio diferentes.... | 254 |
| Figura 199. Evolución de b^* generada en el gres porcelánico cocido a 1210 °C por los colorantes sintetizados con los dos óxidos de zinc y relaciones cromo/aluminio diferentes.... | 255 |