



ENTREGABLE DE PROYECTO

TÍTULO PROYECTO:	Desarrollo de productos de consumo sostenibles: Economía circular, MAR cado ambiental y SI mbiosis Industrial en sectores tructores de la Comunidad Valenciana
ACRÓNIMO:	EcoMARSi
PARTNERS:	AIJU: Nº Expte. IMDEEA/2021/14
	AIDIMME: Nº Expte. IMDEEA/2021/57
	ITC-AICE: <i>Nº Expte.</i> IMDEEA/2021/37

E7.2.	INFORME PUBLICABLE DE RESULTADOS.
--------------	-----------------------------------



Índice.

1	INTRODUCCIÓN.....	4
1.1	OBJETIVO.....	4
2	PT 1: GESTIÓN Y COORDINACIÓN.	5
2.1	TAREA 1.1. ACTIVIDADES PARA LA COORDINACIÓN Y GESTIÓN DEL PROYECTO	5
3	PT 2: CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES Y DEFINICIÓN DE TECNOLOGÍAS.....	6
3.1	TAREA 2.1. IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN CORRIENTES A TRATAR.....	6
3.1.1	<i>Sector metalmecánico.</i>	6
3.1.2	<i>Sector juguete.....</i>	7
3.2	TAREA 2.2. ESTABLECIMIENTO TECNOLOGÍAS DE VALORIZACIÓN APLICABLES.	8
3.2.1	<i>Sector metalmecánico.</i>	8
3.2.2	<i>Sector juguete.....</i>	12
3.2.3	<i>Filtración mediante membranas cerámicas.....</i>	14
3.3	TAREA 2.3. REQUISITOS DE LAS MATERIAS PRIMAS SECUNDARIAS SEGÚN PRODUCTO/BIEN DE CONSUMO.	14
3.3.1	<i>Sector metalmecánico.</i>	14
3.3.2	<i>Sector juguete.....</i>	16
3.3.3	<i>Sector cerámico.....</i>	17
4	PT3. OBTENCIÓN DE SUBPRODUCTOS.	20
4.1	TAREA 3.1. OBTENCIÓN DE MATERIAS PRIMAS SECUNDARIAS DEL ZN.....	20
4.1.1	<i>Sector metalmecánico.</i>	20
4.1.2	<i>Sector juguete.....</i>	22
4.1.3	<i>Caracterización de materias primas secundarias de Zn.....</i>	23
4.2	TAREA 3.2. OBTENCIÓN DE MATERIAS PRIMAS SECUNDARIAS DEL CU.....	25
4.2.1	<i>Sector metalmecánico.</i>	25
4.2.2	<i>Sector juguete.....</i>	27
4.2.3	<i>Caracterización de las materias primas secundarias del Cu.</i>	28
4.3	TAREA 3.3. OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS AD HOC.	29

4.3.1	<i>Desarrollo y caracterización de membranas.....</i>	29
4.3.2	<i>Caracterización de las materias primas usadas en la fabricación de las membranas.</i>	30
4.3.3	<i>Desarrollo y caracterización de los soportes.</i>	30
4.3.4	<i>Desarrollo y caracterización de las capas selectivas.....</i>	32
4.3.5	<i>Uso de membranas cerámicas.</i>	34
5	PT4. DESARROLLO DE BIENES DE CONSUMO.....	38
5.1	TAREA 4.1. BIENES DE CONSUMO SECTOR OCIO INFANTIL / MENAJE HOGAR.	38
5.2	TAREA 4.2. BIENES DE CONSUMO SECTOR METALMECÁNICO.	41
5.2.1	<i>Obtención de un lingote de Cu.</i>	41
5.2.2	<i>Obtención de pintura anticorrosiva rica en Zn.</i>	43
5.3	TAREA 4.3. BIENES DE CONSUMO SECTOR CERÁMICO.	47
6	PT5. MARCADO AMBIENTAL DE PRODUCTO.	52
6.1	TAREA 5.1. DEFINICIÓN DE MARCADOS AMBIENTALES APLICABLES.	52
7	PT6. TRANSFERENCIA Y PROMOCIÓN DE RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN.	54
7.1	TAREA 6.1. TRANSFERENCIA DE RESULTADOS.....	54
8	PT7. DIFUSIÓN.....	55
8.1	TAREA 7.1. DIFUSIÓN DEL PROYECTO Y SUS RESULTADOS.	55

1 INTRODUCCIÓN.

1.1 Objetivo.

En el presente entregable se detalla el resumen de la información recopilada en la ejecución de todo el proyecto y que se va a dar a conocer abiertamente. Este entregable se encuentra dentro del “PT7. Difusión” en el que se han dado a conocer los resultados del proyecto y los nuevos procesos de él derivados. Principalmente el público objetivo han sido los potenciales usuarios de la tecnología, así como los principales actores de los sectores, incluyendo tecnólogos e investigadores. Se ha incluido también a la opinión pública y a la sociedad en general entre el público objetivo

Las tareas desarrolladas dentro de este paquete de trabajo han sido:

- Tarea 7.1. Difusión del proyecto y sus resultados.

2 PT 1: GESTIÓN Y COORDINACIÓN.

2.1 Tarea 1.1. Actividades para la coordinación y gestión del proyecto

En este paquete de trabajo se han llevado a cabo todas las actividades relacionadas con la gestión y la coordinación del proyecto. Para ello se han realizado reuniones (presenciales y virtuales) entre los técnicos de los 3 IITT involucrados, así como con las diferentes empresas que han participado de manera directa o indirecta en el desarrollo de todas y cada una de las tareas, y que han permitido la obtención de los resultados del mismo.

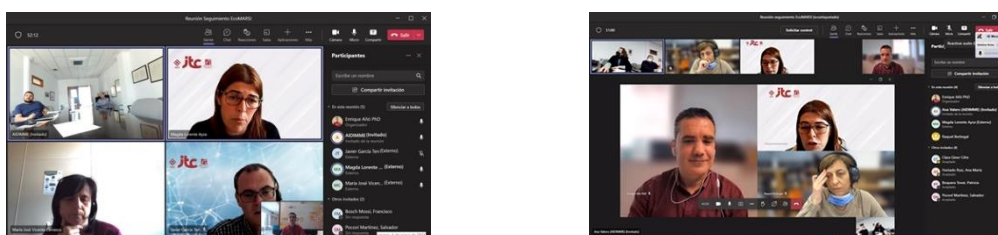


Figura 1. Reuniones virtuales de coordinación.

Toda esta labor de gestión y de coordinación del proyecto, se ha llevado a cabo con el ánimo de:

1. Enfocar de forma global la dirección y objetivos del proyecto.
2. Coordinar y gestionar, de forma integrada, las actividades del proyecto.
3. Asegurar un adecuado nivel de cooperación, comunicación, difusión de conocimientos y consenso entre los miembros del proyecto, velando por el cumplimiento de los diferentes hitos, coordinando en el tiempo las actuaciones de cada uno de los participantes y resolviendo posibles solapes entre paquetes de trabajo y/o participantes.
4. Organizar y participar en las reuniones del proyecto, tanto en las realizadas con los distintos técnicos participantes en el proyecto, como las realizadas con las empresas que colaboran en el proyecto.
5. Revisar y controlar la calidad del trabajo realizado en el proyecto, concentrándose en los entregables procedentes de cada paquete de trabajo, para conformar una documentación de proyecto única y coherente.
6. Proporcionar los procedimientos y medios adecuados para acelerar la explotación de los resultados del proyecto y la difusión de los mismos protegiendo, la propiedad intelectual de modo adecuado.

3 PT 2: CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES Y DEFINICIÓN DE TECNOLOGÍAS.

En este paquete de trabajo se han definido las corrientes a valorizar durante el proyecto. A continuación, se han evaluado los diferentes métodos de tratamiento posibles y se han seleccionado los que mejores resultados ofrecen. En esta tarea se ha evaluado el uso de membranas cerámicas, así como los requerimientos que necesitan. Finalmente, se han definido, junto a las empresas, los requisitos necesarios que deben cumplir las materias primas secundarias para ser introducidos en los productos y bienes de consumo.

Los resultados de este paquete de trabajo se detallan en el entregable 2.1. A continuación, se resumen los principales resultados obtenidos.

3.1 Tarea 2.1. Identificación y caracterización corrientes a tratar.

En esta tarea, se realizó un inventario de las diferentes corrientes residuales con alto potencial de valorización por su contenido metálico y se procedió a su caracterización. Las diferentes empresas colaboradoras en esta tarea dedicaron una media de 20h/empresa para las diferentes reuniones para intercambiar información y para preparar las pertinentes muestras de residuos a estudiar.

3.1.1 Sector metalmecánico.

Las empresas colaboradoras e interesadas en el proyecto, dedicadas al tratamiento de superficies y al galvanizado, proporcionaron diferentes muestras de sus baños agotados. Las muestras fueron caracterizadas en AIDIMME para comprobar sus propiedades y composición. Se seleccionaron las que contenían una concentración en Cu y/o Zn superior a 10 g/L (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de pH, conductividad y concentración de metales de cada uno de los residuos proporcionados por empresas dedicadas al tratamiento de superficies (1-3_NG y 1-5_CH) y al galvanizado (1_GAL).

Baño	pH	Cond. (mS)	[Cu] (ppm)	[Zn] (ppm)	[Ni] (ppm)	[Fe] (ppm)
1_NG	- 0,50	> 200	119200	324,0	13070	67,0
2_NG	13,14	87,7	547,4	323,7	100,9	36,1
3_NG	2,13	18,6	30,0	16,5	579,5	27,7
1_CH	0,45	174,3	214,1	214,6	168,1	0
2_CH	13,12	88,3	107,5	9,8	53,6	5,1
3_CH	13,13	86,3	47,8	4,1	2,5	0
4_CH	1,62	23,4	2361,0	242,1	12,9	22,5
5_CH	- 0,27	> 200	29270	364,4	19750	75,7
1_GAL	0,72	82,2	91,50	62130	3,50	2415

Las conclusiones alcanzadas tras la caracterización de los baños agotados proporcionados por las empresas:

- Todas las corrientes residuales presentan pHs muy extremos.
- Se ha seleccionado el baño ácido **1_NG** por su elevado contenido en cobre (> 10 g/L).
- También se ha seleccionado el baño alcalino **2_NG** para ajustar el pH del baño **1_NG**.
- Se ha seleccionado el baño ácido **5_CH** por su elevado contenido en Cu (> 10 g/L).
- También se ha seleccionado el baño alcalino **2_CH** para ajustar el pH del baño **5_CH**.
- El baño **1_GAL** contiene elevadas concentraciones de Fe y Zn.
- El pH del baño **1_GAL** se ajustará con sosa.
- El alto contenido en Fe del baño **1_GAL** puede afectar a la recuperación del Zn, por lo que se debe eliminar. El ajuste de pH ayudará a su eliminación.

3.1.2 Sector juguete.

Del sector juguetero y más en concreto del tejido industrial de la Foia de Castalla se contactaron con diversas empresas en las que se identificaron residuos peligrosos con presencia de Zn y Cu y con alto potencial de ser valorizado. Se preseleccionaron 9 muestras. Dichas muestras fueron caracterizadas por AIJU. A continuación, se detallan el resultado de dicha caracterización:

- M1 (Lodo): Humedad = 68'53 %, [Zn] = 866 mg/kg y [Cu] = 23.219 mg/kg.
- M2 (Baño agotado): pH = 5'16, conductividad = 575 mS/cm, [Zn] = 71 mg/kg y [Cu] = 80 mg/kg.
- M3 (Lodo): Humedad = 55'74 %, [Zn] = 91.333 mg/kg y [Cu] = 29.277 mg/kg.
- M4 (Baño agotado): pH = 12'81, conductividad = 151 mS/cm, [Zn] = 367 mg/kg y [Cu] = 1.218 mg/kg.
- M5 (Baño agotado): pH = 12'98, conductividad = 351 mS/cm, [Zn] = 346 mg/kg y [Cu] = 2.835 mg/kg.
- M6 (Baño agotado): pH = 0'51, conductividad = 502 mS/cm, [Zn] = 282 mg/kg y [Cu] = 48.092 mg/kg.
- M7 (Lodo): Humedad = 72'13 %, [Zn] = 247.579 mg/kg y [Cu] = 283 mg/kg.
- M8 (Baño agotado): pH = 4'76, conductividad = 1'76 mS/cm, [Zn] = 22.298 mg/kg y [Cu] < 5 mg/kg.
- M9 (Baño agotado): pH = 13'43, conductividad = 751 mS/cm, [Zn] = 14.898 mg/kg y [Cu] < 5 mg/kg.

Tras la primera caracterización, las conclusiones obtenidas fueron:

- Las muestras preseleccionadas para su test en diferentes tratamientos fueron la **M6** (elevada presencia de Cu), la **M8** (por el Zn) y la **M9** (por el Zn). Así como las muestras de lodos **M3** (Zn y Cu) y la **M7** (Zn).
- El resto de muestras fueron descartadas por la baja concentración de los metales de interés (Zn y Cu) y/o por la presencia de otros metales que pudieran interferir en la valorización de los anteriores como son el Fe, Cr, Ni.

3.2 Tarea 2.2. Establecimiento tecnologías de valorización aplicables.

En esta tarea se evaluaron y definieron diferentes metodologías para la obtención de las materias primas secundarias de Cu y Zn partiendo de las corrientes identificadas y caracterizadas según el apartado anterior.

Además, se determinaron las características necesarias de las membranas cerámicas basadas en materiales arcillosos necesarias para los tratamientos de filtración mediante membranas. Este análisis se basó tanto en la caracterización de las corrientes provenientes de los diferentes sectores (pH, tamaño de partícula, concentración, etc.) como en el estudio de las propiedades que presentaban estas membranas cerámicas, en función de las variables de procesado (materias primas, conformado, ciclos de cocción, capas selectivas, etc.).

3.2.1 Sector metalmecánico.

Se han valorado 2 alternativas diferentes para abordar la recuperación de Cu y Zn en disolución. Éstas son la precipitación y la electrodeposición (ED), y se describen a continuación.

Procedimiento de precipitación:

La precipitación mediante el ajuste de pH es una técnica con la que se pueden recuperar metales de manera sencilla. Un aumento de pH de los baños, que se encuentran extremadamente concentrados en Cu y Zn, induce la precipitación de metales, ya que disminuye la solubilidad de dichos metales.¹

Se realizó un ajuste de pH a los baños que contenían cobre, con el fin de precipitar los metales y evaluar la composición de los precipitados obtenidos.

Los baños **1_NG** y **5_CH** se neutralizaron con los baños **2_NG** y **2_CH**, respectivamente. Tras el ajuste de pH, se produjeron precipitados que se filtraron, y se caracterizó la concentración de metales que quedaban en disolución utilizando ICP-OES (*Tabla 2*).

¹ a) chemistry.stackexchange.com/questions/52132/why-does-cuoh2-which-is-generally-insoluble-due-to-low-ksp-become-soluble-in; b) J. Vuceta *et al.* "Hydrolysis of Cu (II)" 22 (1977) 742-746; c) A. Sędkak *et al.* "Specific adsorption of carbonate ions at the zinc oxide / electrolyte solution interface" Physicochem. Prob. Min. Proc. 42 (2008) 57-66.

Tabla 2. Concentración de metales al inicio y al final del ajuste de pH.

Baño	[Cu] (ppm)	[Zn] (ppm)	[Ni] (ppm)	[Fe] (ppm)
1_NG₀ (pH=- 0,12)	119200	324	13070	67
1_NG_F (pH=- 4,69)	12750	577	6865	00
5_CH₀ (pH=- 0,27)	29270	364,4	19750	75,7
5_CH_F (pH=4,79)	2910	660	7480	0

Precipita la mayor parte del Cu, junto con Ni, en forma de lodo. Sin embargo, la concentración de Zn ha aumentado, debido a que los baños alcalinos contienen Zn. Además, se observó que el pH no se mantiene constante al ajustarlo a valores menores que el de neutralización. A causa de esto, aparece precipitado con el tiempo de reposo. Los precipitados se secaron a 130° C. La caracterización utilizando fluorescencia de rayos X (FRX) confirmó que el lodo era una mezcla de Cu (mayoritario) y Ni en ambos casos. Estos lodos contienen diferentes metales que pueden generar problemas al reutilizarlos para la producción de pigmentos, ya que se pueden generar efectos no deseados

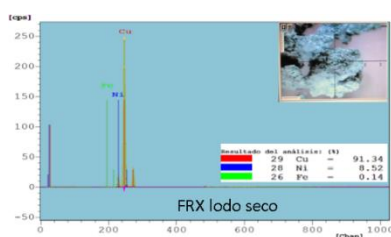


Figura 2. Espectro de FRX del lodo seco.

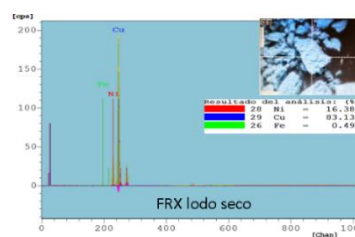


Figura 3. Espectro de FR X del lodo seco.

Para el baño 1_GAL no se evaluó la precipitación del Zn como método de recuperación, ya que contenía una elevada cantidad de Fe y éste precipita en forma de hidróxidos a pHs más bajos que el Zn,² por lo que se obtendría un precipitado rico en Fe, que interferiría en las propiedades de las fritas, esmaltes y pigmentos formulados con esta materia prima secundaria.

Las conclusiones al evaluar el proceso de ajuste de pH y precipitación, como posible metodología para la recuperación de metales, son las siguientes:

- El ajuste de pH produce una elevada cantidad de precipitado.
- En pHs menores que el de neutralización la mezcla evoluciona con el tiempo.
- El precipitado obtenido contiene otros metales como impurezas.
- Las impurezas pueden afectar a las propiedades de los productos producidos con estas materias primas secundarias.

² cidta.usal.es/cursos/quimica/modulos/curso/uni_04/u4c2s2.htm#Anchor1

Procedimiento de electrodeposición (ED):

La ED es una técnica con la que es posible recuperar metales disueltos (especies catiónicas, forma oxidada) mediante su reducción, aplicando una corriente externa, que suele ser corriente continua, a su forma metálica pura. Es bien conocido que la velocidad y formación de depósitos metálicos, utilizando esta técnica, se produce con mayor eficiencia cuanto mayor es la concentración de metal disuelto en el baño. Además, también tiene una gran influencia la proporción del metal de interés con respecto a las demás especies oxidadas en disolución.

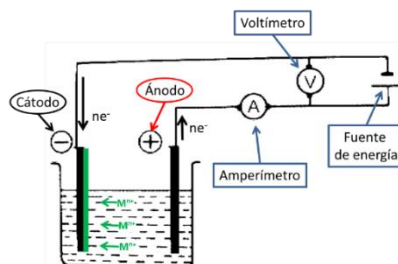


Figura 4. Representación esquemática del proceso de ED de metales.

Sin embargo, en la ED de Cu y ZN el pH también es un factor a tener en cuenta, ya que, cuanto más ácido es el medio que contiene el metal disuelto, es más probable que se produzca la reacción secundaria de generación de hidrógeno, reduciendo la eficiencia del proceso.^{3,4} Como los baños seleccionados presentan pHs muy elevados, en el caso de utilizar la ED es necesario aumentar el pH, para evitar, en la medida de lo posible, la reacción secundaria de producción de hidrógeno que reduce la eficiencia del proceso.

Los baños que contenían Cu (**1_NG** y **5_CH**) se agotaron utilizando polvo de Cu con el fin de aumentar el pH y la concentración de Cu de los mismos. Para ello, se adicionaron diferentes cantidades de Cu y se aumentó la temperatura para acelerar el proceso.

³ W. Hawker *et al.* "The Synergistic Copper Process concept", Mineral Proc. Extract. Metall. 127 (2018) 210-220.

⁴ B. Zhang *et al.* "Additive requirement ratio prediction using trend distribution features for hydrometallurgical purification processes" Control Eng. Pract. 46 (2016) 10-25.

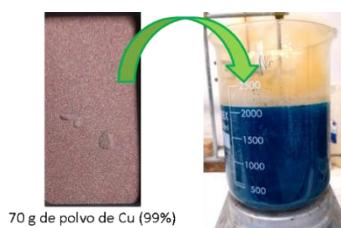


Figura 5. Polvo de Cu y baño 1_NG durante el proceso.



Figura 6. Polvo de Cu y baño 5_CH durante el proceso.

Tabla 3. Concentración de metales en los baños al inicio y al final del proceso de agotado con polvo de Cu.

Baño	[Cu] (ppm)	[Zn] (ppm)	[Ni] (ppm)	[Fe] (ppm)
1_NG₀ (pH=-0,50)	119200	324	13070	67
1_NG_F (pH=1,90)	153100	358,6	13780	0,5
5_CH₀ (pH=-0,27)	29270	364,40	19750	75,7
5_CH_F (pH=2,66)	78860	520,08	29860	9,4

Tras acondicionar los baños que contienen Cu y Zn, se realizó la ED de los mismos para evaluar la eficiencia y la conveniencia de utilizar dicho proceso para la recuperación de metales, con la mayor pureza posible. Para ello, se realizó el proceso con pequeñas cantidades de baño y un tiempo corto. Para los ensayos se utilizaron, como cátodos, planchas del metal a recuperar (Cu o Zn) y ánodos estándar de óxidos de metales nobles en forma de rejilla.

Se utilizó un pequeño volumen de cada baño agotado (**1_NG o 5_CH**), con lo que se obtuvo una curva de polarización ($j = f(E)$). Con esto se obtuvieron los parámetros óptimos con los que realizar la ED. Tras esto se realizó la ED de Cu con cada baño. El depósito de Cu en el cátodo, en ambos casos, presentaba un color característico del Cu y morfología dendrítica. En el caso de la ED del baño 5_CH las dendritas eran más pequeñas (Figura 8) que en el caso del baño 1_NG (Figura 1), seguramente debido a la menor concentración de Cu presente en el baño. Mediante FRX se pudo confirmar que, en ambos casos, el Cu obtenido era de una pureza muy elevada (> 99 %).



Figura 7. Aspecto del depósito de Cu obtenido en la ED del baño agotado 1_NG.

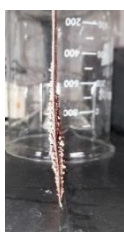


Figura 8. Aspecto del depósito de Cu obtenido en la ED del baño agotado 5_CH.

El proceso de ED del baño con alto contenido en Zn (**1_GAL**) se optimizó en un proyecto anterior (Life-2-Acid), en el que AIDIMME era parte del consorcio. En este caso no se realizó una curva de polarización, pero sí se evaluó a pequeña escala la pureza del depósito que se producía.

Para la ED, se utilizó un pequeño volumen del baño agotado **1_GAL**. En este caso, era necesario añadir alícuotas de sosa al 20-25 % para mantener el pH del baño en un rango de 3-4. Tras finalizar el proceso y se pudo observar que la disolución presentaba un precipitado anaranjado, que indicaba

la presencia de hidróxido de hierro, debido a la adición de sosa y la presencia de más de 700 ppm de Fe en disolución. El depósito de Zn en el cátodo presentaba un color grisáceo, y motas anaranjadas. En este caso no presentaba una morfología dendrítica, probablemente debido al menor tiempo que duró el proceso.



Figura 9. ED del baño agotado 1_GAL.



Figura 10. Aspecto del depósito de Cu obtenido en la ED del baño agotado 1_GAL.

Tras analizar el depósito de Zn presente en el cátodo, utilizando FRX, se pudo observar solo la presencia de Zn. Pero como contenía también motas anaranjadas, existían sospechas de que también estaba presente el Fe y no se detectaba con esta técnica. Por lo tanto, se analizó con ICP-OES. Tras analizar el depósito utilizando ICP-OES se pudo observar la presencia de Fe en baja proporción.

Tabla 4. Composición, obtenida mediante ICP-OES, de Zn y Fe del depósito obtenido en la ED del baño 1_GAL.

% Zn	% Fe
96,50	0,31

Conclusiones:

- La metodología de precipitación es sencilla, pero genera un precipitado contaminado con otros metales.
- Para ajustar el pH de los baños que contienen Cu (**1_NG** y **5_CH**) se agotarán con polvo de Cu.
- La ED es un método más eficiente para generar metales (Cu y Zn) de elevada pureza.

3.2.2 Sector juguete.

En el caso de las muestras preseleccionadas (M3, M6, M7, M8 y M9), las tecnologías de valorización fueron las siguientes:

- Para las muestras líquidas (M6, M8 y M9) se testó:
 - Pre-tratamiento con membranas cerámicas para eliminar impurezas e interferentes + electrodeposición.
 - Precipitación de sales metálicas por ajuste de pH.
 - Precipitación de sales metálicas por evaporación (cristalización).
- Para las muestras sólidas (M3 y M7) se testó:
 - Digestión por ultrasonidos + electrodeposición.

Posteriormente, los metales/sales metálicas obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera rica en oxígeno para la obtención de los correspondientes óxidos metálicos.



Figura 11. Electrodepósito de Cu (M6) mediante VC.



Figura 12. Electrodepósito de Zn mediante VC.



Figura 13. Depósito electroquímico (M8) con ánodo cilíndrico y de óxido metálico mixto (MMO o DSA) y cátodos cilíndricos de FC).

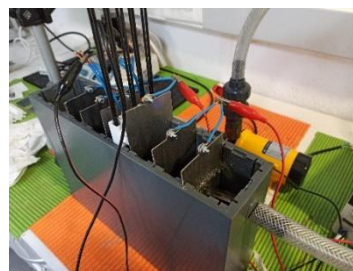


Figura 14. Ensayo M8 en celda electroquímica con ánodos planos de acero.



Figura 15. Cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

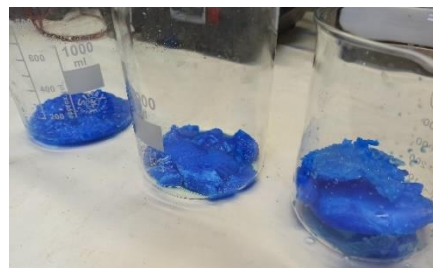


Figura 16. Diferentes tamaños de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Teniendo en cuenta la descripción de cada una de las técnicas, tal y como se han descrito en el apartado anterior, las conclusiones más importantes se detallan a continuación:

- El procesado de muestras sólidas (lodos) no obtuvieron buenos ratios de recuperación por lo que se descartaron.
- La precipitación de las sales no permite la discriminación de los metales de interés por lo que también fue descartada como técnica de recuperación.
- El pre-tratamiento con membranas cerámicas, seguido de electrodeposición es una técnica que permite obtener subproductos de elevada pureza (escamas de Zn y de Cu). Los cuales posteriormente son sometidos a un tratamiento térmico que permite la obtención de los correspondientes óxidos metálicos. Por tanto, está fue la combinación de técnicas que se utilizaron para la obtención de materias primas secundarias de las muestras finalmente seleccionadas (M6 y M8).

3.2.3 Filtración mediante membranas cerámicas.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la filtración mediante membranas cerámicas fue un pretratamiento que se utilizó para eliminar impurezas de los baños tratados. Hay que tener en cuenta que una membrana es una fase intermedia que separa dos fases y/o actúa como una barrera pasiva o activa al transporte de materia entre las fases. De entre las diferentes tipologías de membranas aplicables, de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, se determinó la idoneidad de realizar una etapa de pretratamiento de las corrientes previamente al tratamiento de electrodeposición, siendo necesarias membranas de microfiltración, con un tamaño de poro que permite separar tamaños de partículas de distinta naturaleza (sólidos en suspensión, partículas finas, coloides, algas y microorganismos como bacterias) dentro del rango $0,1\ \mu\text{m}$ – $10\ \mu\text{m}$, lo cual se consigue mediante un soporte macroporoso y la aplicación de una o varias capas selectivas.

Además, las corrientes a tratar mediante tratamientos de filtración con membranas cerámicas presentan pH ácidos, comprendidos entre 2 y 5. Esto determina que las membranas desarrolladas deben poseer una elevada resistencia química a pH bajos.

Finalmente, la permeabilidad al agua debe ser adecuada para el correcto rendimiento del proceso de filtración, requiriendo los procesos de microfiltración de permeabilidades superiores a $50\ \text{l/hm}^2\text{bar}$.

3.3 Tarea 2.3. Requisitos de las materias primas secundarias según producto/bien de consumo.

El trabajo realizado en esta tarea ha consistido en la recopilación de los diferentes usos que se les pueden dar a estas materias secundarias. En el caso del cobre metálico, para el sector metalmecánico, y en el caso del zinc metálico para el sector metalmecánico y de pinturas. También se han recopilado propiedades y requisitos que deben cumplir las materias primas secundarias obtenidas. En los siguientes apartados se detalla con mayor detalle el uso de los dos metales en los sectores mencionados, indicando los diferentes tipos de productos que se pueden obtener y los requisitos que deben cumplir para que no afecten negativamente ni al procesado ni a la calidad del producto final.

3.3.1 Sector metalmecánico.

Los metales empleados son en el caso del cobre metálico, para el sector metalmecánico, y en el caso del zinc metálico para el sector metalmecánico y de pinturas. En los siguientes apartados se detalla con mayor detalle el uso de los dos metales en los sectores mencionados, indicando los diferentes tipos de productos que se pueden obtener y los requisitos que deben cumplir para que no afecten negativamente ni al procesado ni a la calidad del producto final.

Cobre:

El cobre es, después del hierro y el aluminio, de los metales más consumidos globalmente. El cobre es un metal blando, resistente al desgaste, dúctil y maleable, y posee una muy alta conductividad térmica y eléctrica. Además, puede ser reciclado de forma indefinida.⁵

Tabla 5. Características del Cu utilizado en muchos procesos industriales.⁶

Denominació	E.Cu-ETP	HCOF	Cu.DHP
Composició Cu. min.	99,9	99,99	99,9
Conductivitat IACS %	100	100/102	85
M/ Ω mm ²	57	58,6	45
Resistivitat max. n Ω mm ²	0,017241	0,016903	0,022
Thermal cond. W/cm	385	399	355
Densitat	8,94	8,94	8,94

El método de obtención del cobre primario está dividido en dos etapas: etapa hidrometalúrgica, en la que el Cu presente en el mineral de cobre se disuelve en ácido, y etapa electroquímica, en la que el cobre disuelto se recupera por ED. Al ser la ED la etapa final, el grado de pureza del cobre empleado en la industria suele ser superior al 99%.⁷

El cobre metalúrgico sin alear se caracteriza por su excelente conductibilidad eléctrica y térmica, buena resistencia a la corrosión, atractivo color y fácil conformado, por lo que son muy numerosas sus aplicaciones para usos eléctricos, químicos, térmicos y ornamentales.⁸ Las características de los cobres varían según se presente en estado recocido o de forja, y dentro de este último, dependerán del grado de deformación a que hayan sido sometidos.

Tabla 6. Composición química y conductividad de diferentes tipos de cobre metalúrgico.

Designación	K-101	K-102	K-103
Composición química nominal	99,9%Cu	98%Cu	>99,85%Cu

Para mejorar las propiedades mecánicas de resistencia el cobre puro se suele mezclar con otros elementos. Las principales aleaciones de base cobre son los latones y los bronce.

- **Latones (Cu-Zn):** los latones son un tipo de aleación de base Cu con Zn (Cu = 45-95%), siendo el resto de Zn. Además, pueden contener otros componentes en pequeñas cantidades (Sn, Pb, Mn, Ni, Al y Si).
- **Bronces (Cu-Sn):** su contenido en Sn puede variar del 2 al 22%. Se pueden clasificar en función de los elementos aleantes que contienen.

⁵ ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn112.html

⁶ www.metal-service.net/pdf/COURE%20DE%20FUNDICIO.pdf

⁷ O. Forsén et al. *Recycling 2* (2017) 19.

⁸ fundicion-cobre-bronce.com/cobre.html

Además de las aleaciones principales de base Cu (latones y bronce), existen otras que se clasifican en distintas calidades dependiendo de las propiedades que le confieren los distintos elementos (Zr, Cr, Si, Ni, Al, Be, Al₂O₃, etc.) empleados en la aleación.

Zinc⁹:

El zinc es el tercer metal no férreo más utilizado, después del aluminio y el cobre. La industria metalúrgica del zinc en España comprende tanto la producción primaria, como la producción secundaria. El zinc es un material con usos muy variados, tanto en sectores industriales, como en productos.¹⁰ La producción de zinc puede realizarse mediante dos procesos: hidrometalurgia y pirometalurgia. En España el proceso más utilizado, por obtenerse una alta calidad y necesitar un menor coste energético, es la hidrometalurgia.¹¹ Se trata de un proceso electrolítico de extracción por vía húmeda, que comprende varias etapas: tostación, lixiviación, decantación, purificación, filtración y electrolisis. Ya que el Zn se produce mediante ED, la pureza del Zn obtenido suele ser superior al 99%. Los usos que se le dan al Zn pueden ser:

- **Galvanizado:** es una de las utilidades más importantes del Zn. El objetivo de este proceso es proteger otros metales, por ejemplo, el acero, frente a la corrosión. El galvanizado se puede aplicar con Zn de elevada pureza (>99,9%), o utilizando aleaciones que, como mínimo, deben contener un 89,5% de Zn.¹²
- **Aleaciones:** como ya se ha visto anteriormente, existen diferentes aleaciones en base Cu que contienen Zn en cantidades menores. En cualquier caso, para la producción de estas aleaciones se suele utilizar Zn con una pureza superior al 98%.
- **Pinturas anticorrosivas:** La pintura con alto contenido en polvo de Zn (anticorrosiva) tiene dos funciones principales: la protección y la durabilidad de la superficie metálica donde se aplica. Para la formulación de estas pinturas necesitan polvo de Zn con un tamaño de partícula inferior a 40 µm y una pureza superior al 95 %.

3.3.2 Sector juguete.

En el caso de este sector, las materias primas secundarias buscadas eran los óxidos de zinc y de cobre. En ambos casos, se utilizaron como aditivos colorantes y para dotar de propiedades anti-decolorantes en la obtención de masterbatches plásticos, que posteriormente se utilizaron para la obtención de cualquier pieza plástica por inyección.

En un masterbatch, hay una serie de factores clave que la materia prima debe cumplir para asegurar el cumplimiento con los requisitos establecidos por los diferentes sectores de consumo, como pueden ser:

⁹ www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040309-fabric-zinc_tcm30-509928.pdf

¹⁰ ILZSG, International Lead and Zinc Study Group.

¹¹ C. Yang *et al* *IEEEAccess* 5 (2017) 24688-24697.

¹² www.galvinform.com/wp-content/uploads/sites/8/2017/05/GalvInfoNote_5_2.pdf

- una buena resistencia térmica, entre 280 -300 °C. Lo que asegura una compatibilidad con una amplia gama de resinas plásticas.
- una alta resistencia a la radiación ultravioleta y a los procesos de oxidación por la exposición al medio ambiente, lo que permite fabricar bienes de consumo tanto para zonas de interior como para zonas de exterior.
- También es importante que los pigmentos tengan una buena capacidad de dispersión para poder obtener un aspecto superficial del producto acabado homogéneo y acorde a los requisitos del mercado. A su vez, también es importante el cumplimiento por parte de la materia prima de los requisitos legislativos que afectan a cada sector.

En la fabricación de masterbatch para plásticos existe una amplia gama de sustancias aptas para colorear las resinas plásticas. Podemos clasificar estas sustancias en pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos y colorantes. Dentro de los pigmentos inorgánicos se utilizan diversos pigmentos metálicos para productos especiales que diseñamos a medida.

El CuO puede ser utilizado como pigmento metálico para colorear bienes de consumo con unas buenas propiedades térmicas y de resistencia a la luz y a la intemperie. También dentro de los pigmentos inorgánicos tenemos al ZnO, clasificado dentro de los pigmentos de color blanco e identificado internacionalmente con el Color Index, Pigmento White 4. En determinados productos ya disponibles o en nuevos diseños puede utilizarse para dar un efecto blanco a la pieza final.

Dentro de los aditivos utilizados en el sector del plástico, el ZnO es utilizado en la industria de plásticos para evitar la decoloración, reducir el amarilleamiento de ciertas resinas plásticas, mantener la estabilidad del calor y mantener la transparencia del producto.

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, se puede concluir que para un buen uso de los óxidos metálicos (Zn y Cu) como aditivos en la formulación de masterbatches plásticos se deben cumplir los siguientes condicionantes:

- Elevada pureza: <90%, evitando la presencia de sustancias metálicas cromóforas (Fe, Cr...).
- Tamaño de partícula adecuado (<50micras) para asegurar una adecuada dispersión en la mezcla con el resto de aditivos formulantes.

3.3.3 Sector cerámico.

Tanto el óxido de cinc como el óxido de cobre son materias primas que se utilizan en las composiciones de fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos en forma de óxidos.

El trabajo realizado en esta parte del proyecto ha consistido en la recopilación de los requisitos que deben cumplir las materias primas secundarias obtenidas, tras su correspondiente tratamiento, para su empleo en el sector cerámico. En este sentido, se han considerado no sólo los requisitos que afectan a la calidad de la baldosa cerámica, sino también los requisitos relacionados con el proceso productivo.

- Requisitos que afectan a la calidad de las baldosas cerámicas. Dado que los óxidos a valorizar se emplearán en el desarrollo de fritas, esmaltes y/ pigmentos, se ha valorado especialmente el impacto que su empleo pueda tener en el acabado estético del producto acabado, comparándolo con el acabado estético de los productos obtenidos utilizando óxidos comerciales como materia prima.

- Requisitos relacionados con el proceso productivo. El empleo de los productos secundarios obtenidos no debe interferir en la correcta procesabilidad de las composiciones en las que entran a formar parte.

Los requisitos de los materiales difieren ligeramente en función del tipo del producto cerámico al que vayan destinados (fritas, esmaltes o pigmentos).

Valorización del ZnO y CuO en fritas y esmaltes cerámicos:

En base a los requisitos necesarios (información expuesta en el entregable 2.1), pueden definirse los requisitos que el ZnO obtenido como materia prima secundaria debe cumplir para poder ser utilizado en la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos. Tales requisitos se resumen en la Tabla 7, en la que se especifican, además, las implicaciones que puede tener tanto en el proceso productivo como en las características del producto acabado el no cumplimiento de cada uno de estos requisitos.

Tabla 7. Requisitos del ZnO obtenido para su empleo en la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos.

Requisito	Valor límite	Implicaciones en el proceso	Implicaciones en el producto
Tamaño de partícula	< 200 µm en fritas	Segregaciones, fundido heterogéneo, infundidos	Defectos superficiales
	< 100 µm en esmaltes	Facilidad de molienda, segregaciones	Defectos superficiales
Contenido en humedad	< 5% fritas	Mezclado no homogéneo, segregaciones, infundidos	Falta de uniformidad en la composición, defectos superficiales
	< 10% esmaltes	Alteración del contenido en sólidos (viscosidad, densidad)	Falta de uniformidad en la composición, defectos superficiales
Contaminación por óxidos cromóforos	<0,2 %	--	Alteraciones cromáticas
Partículas magnéticas	<0,1 %	--	Defectos superficiales
Lixiviación de elementos solubles	<200 mg/l(*)	Alteración de la viscosidad, cristalizaciones preferentes durante el secado	Defectos superficiales

(*) Valor orientativo. Su estimación se realiza habitualmente en base a los cambios reológicos producidos en las suspensiones

En cuanto a los requisitos que debe cumplir el CuO obtenido de las corrientes residuales para su valorización en la obtención de esmaltes cerámicos, éstos son muy similares a los indicados previamente para el ZnO. No obstante, dado que a los esmaltes obtenidos en este caso no se les exige una blancura elevada, las limitaciones en cuanto a la presencia de óxidos cromóforos se refiere serán menos restrictivas. En este tipo de esmaltes un mayor contenido en óxidos cromóforos modificará el color del producto acabado, pero no limitará su empleo, siempre que la composición del CuO permanezca estable dentro de unos límites y no produzca, en consecuencia, variaciones significativas de color entre diferentes lotes de un mismo modelo de baldosa cerámica.

Valorización del ZnO y CuO en pigmentos cerámicos.

Según los motivos expuestos en el entregable 2.1, los requisitos exigidos a los ZnO y CuO para su uso en la formulación de pigmentos serán los indicados en la siguiente tabla:

Tabla 8. Requisitos de ZnO y CuO obtenidos para su empleo en la fabricación de pigmentos cerámicos.

Requisito	Valor límite	Implicaciones en el proceso	Implicaciones en el producto
Tamaño de partícula	< 100 μm	Reactividad en el tratamiento térmico	Alteraciones cromáticas
Contenido en humedad	< 10%	Modificación de la composición	Falta de Alteraciones cromáticas
Contaminación por óxidos cromóforos	<5 %	--	Alteraciones cromáticas
Partículas magnéticas	<0,1 %	--	Defectos superficiales

4 PT3. OBTENCIÓN DE SUBPRODUCTOS.

4.1 Tarea 3.1. Obtención de materias primas secundarias del Zn.

Para las corrientes provenientes del sector metalmecánico y del sector juguete se utilizaron diferentes técnicas para la obtención del Zn contenido en dichas corrientes residuales (precipitación, filtración, electrodeposición...). Tras la recuperación del metal, se utilizaron diferentes métodos para su valorización en productos y bienes de consumo. Entre estos métodos, predominaban dos convencionales: la fundición del metal para obtener lingotes metálicos, o la calcinación para obtener óxidos metálicos, y así poder emplearse como materias primas secundarias en la producción de pigmentos que se utilizaron en los sectores cerámicos y del juguete/menaje hogar y plástico.

Finalmente, las materias primas secundarias del Zn fueron caracterizadas con las técnicas instrumentales necesarias en cada caso (DRX, IR, SEM...), según cada una de las materias primas obtenidas.

También, se prepararon membranas cerámicas y se evaluó la conveniencia de dichas membranas para ser utilizadas como pretratamiento para los diferentes baños agotados.

4.1.1 Sector metalmecánico.

En el PT2 se estableció que la tecnología más idónea para obtener metales de elevada pureza fue la electrodeposición (ED). Por lo tanto, el Zn contenido en el baño agotado (**1_GAL**), proveniente de la empresa galvanizadora Galesa, se va a recuperar utilizando ED.

ED del baño 1 GAL. Obtención de Zn-A1 y Zn-A2.

Se pretrataron 60 L de baño agotado que contenía Zn (**1_GAL**), para ajustar el pH y eliminar el Fe que contenía. Se electrodepositó Zn en 5 batches de 12 L cada uno, en una celda de 7 L de capacidad con un depósito adicional y recirculación constante. El pH se ajustaba constantemente con sosa, generando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ debido a la presencia de Fe en la disolución.

Tras la ED, el electrodo se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 80° C durante 2 h, para que no se produjese la oxidación parcial del depósito. En algunos casos se pudo observar que el depósito se oxidaba parcialmente (partes blanquecinas). Durante la ejecución del proyecto se observaron las dos situaciones: Polvo de Zn ligeramente oxidado y sin oxidación aparente. El polvo parcialmente oxidado se utilizó para la producción de pigmentos, mientras el que no presentaba oxidación aparente se utilizó para la producción de pinturas.



Figura 17. Cátodo de Zn con el depósito obtenido tras la ED, antes y después del secado en estufa.

El material Zn-A1 era polvo de Zn (sin oxidar y parcialmente oxidado) y el material Zn-A2 eran láminas de Zn. Los materiales Zn-A1 y Zn-A2 se caracterizaron utilizando FRX, observándose purezas de Zn superiores 97%, con el resto siendo Fe.

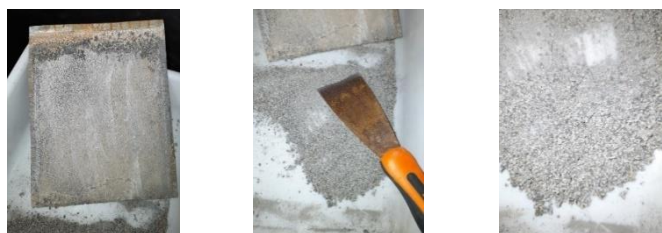


Figura 18. Rascado del cátodo y aspecto del polvo de Zn (Zn-A1) desprendido.



Figura 19. Láminas de Zn (Zn-A2) electrodepositado en el cátodo.

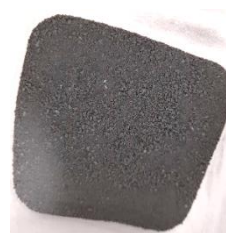


Figura 20. Polvo de Zn-A1 desprendido del cátodo sin oxidación aparente.

El Zn obtenido, tanto en láminas como en polvo, también se analizó utilizando ICP-OES con el fin de determinar el porcentaje de Fe que contenía cada muestra. También se caracterizó el Zn mediante DSC, pero no se pudo fundir, incluso a temperaturas de 500° C. Por último, se caracterizaron la morfología y la composición mediante FE-SEM y EDS.

Tabla 9. Porcentaje en Fe y Zn de cada una de las morfologías de Zn obtenidas.

	% Fe	% Zn
Zn-A1	0,77	94,50
Zn-A2	0,312	96,50

Las láminas desprendidas (Zn-A2) contenían un elevado porcentaje en Zn y bajo porcentaje en Fe, por lo que se molturaron utilizando un molino planetario con bolas de Al₂O₃, obteniendo polvo de Zn.

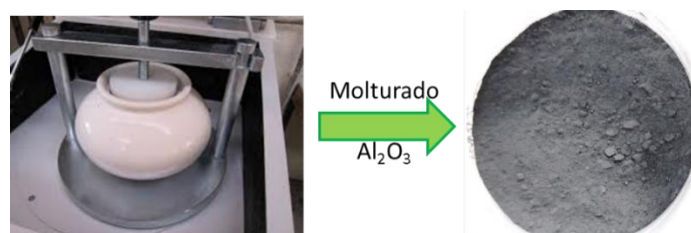


Figura 21. Vasija de molienda y aspecto del polvo de Zn obtenido tras la molienda.

Oxidación de Zn-A1. Obtención de ZnO-A3.

El polvo raspado de los electrodos se calcinó en mufla a 450° C durante 4 h, en batches de 150 g, con el fin de asegurar la oxidación completa del Zn-A1. Se transformó en un polvo amarillento, correspondiente al color del polvo de Zn. En algunos casos, el polvo de ZnO-A3 presentaba un color rojizo, debido a la presencia del Fe_2O_3 presente que, aunque estaba en muy bajo porcentaje, se aprecia muy claramente su color. En otras ocasiones, el polvo sólo se oxidaba parcialmente, por lo que era necesario repetir el proceso (Figura 22).



Figura 22. Aspecto de: Zn-A1 (izquierda), ZnO-A3 (centro) y ZnO-A3 con Fe (derecha).

Tras oxidar el polvo, se molturó manualmente utilizando un mortero de ágata y, posteriormente, con un molino planetario de bolas, ya que para producir los demostradores del sector juguete y cerámico es necesario un tamaño de partícula más fino y homogéneo. El ZnO obtenido también se analizó utilizando ICP-OES para determinar el porcentaje de Fe que contenía cada muestra. El ZnO-3 también se analizó utilizando FE-SEM y EDS.



Figura 23. Molienda manual de ZnO-A3.

Tabla 10. Porcentaje en Fe y Zn en el ZnO obtenido tras la oxidación.

% Fe	% Zn
0,15	85,65

4.1.2 Sector juguete.

Como se detalló en el paquete de trabajo anterior, del sector juguete se escogió una muestra líquida por su elevado contenido en Zn (muestras M8) la cual fue sometida a un proceso de pre-tratamiento mediante filtración tangencial con membranas cerámicas, para eliminar impurezas y posteriormente se sometió a un proceso de electrodeposición sobre electrodo de grafito, que permitió obtener escamas de Zn de elevada pureza. Estas escamas posteriormente fueron sometidas a un proceso de tratamiento térmico para obtener el correspondiente óxido.



Figura 24. Cátodos recubiertos de Zn electrodepositados.



Figura 25. Separación del Zn electrodepositado del cátodo.



Figura 26. Lascas de Zn separadas del cátodo.



Figura 27. Óxido de Zn.

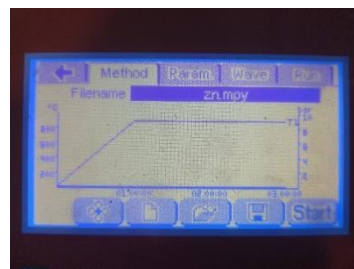


Figura 28. Rampa de calcoiación del Zn.

4.1.3 Caracterización de materias primas secundarias de Zn.

Del sector metalmecánico se obtuvieron tres muestras de materias primas secundarias del Zn, dos de ellas en forma metálica y una en forma de ZnO. Las referencias asignadas a cada una de las muestras recibidas, junto con una imagen de las mismas se muestran la Figura 29, izquierda. Procedente del sector juguete, se obtuvo una muestra de ZnO, cuyo aspecto y referencia se muestra en la Figura 29, derecha.

Sector metalmecánico		Sector juguete
 Zn-A1 Zn-A2 Muestras de Zn		 M-8 Muestra de ZnO
 ZnO-A3 Muestras de ZnO		

Figura 29. Materias primas secundarias de Zn procedentes el sector metalmecánico (izquierda) y del sector juguete (derecha).

En el sector cerámico y en la obtención de masterbatches de plástico, las materias primas secundarias del Zn se emplean en forma de óxidos, motivo por el cual las muestras Zn-A1 y Zn-A2 se sometieron a una etapa previa de molienda y calcinación, obteniéndose los óxidos correspondientes. Estos óxidos deben satisfacer una serie de requisitos físico-químicos, entre los cuales se encuentran, como se ha detallado en el entregable E2.1, el tamaño de partícula y la

pureza del material. Para caracterizar los óxidos se determinó su mineralogía mediante difracción de rayos X y su tamaño de partícula. Antes de su caracterización, todas las muestras se sometieron a un proceso de molienda para disponer del material del tamaño apropiado para su correcta calcinación y su posterior empleo en el PT4 (tamaño inferior a 100 μm).

En la Figura 30 se muestran los difractogramas obtenidos, en los que se han etiquetado los picos de máxima intensidad de las estructuras cristalinas identificadas.

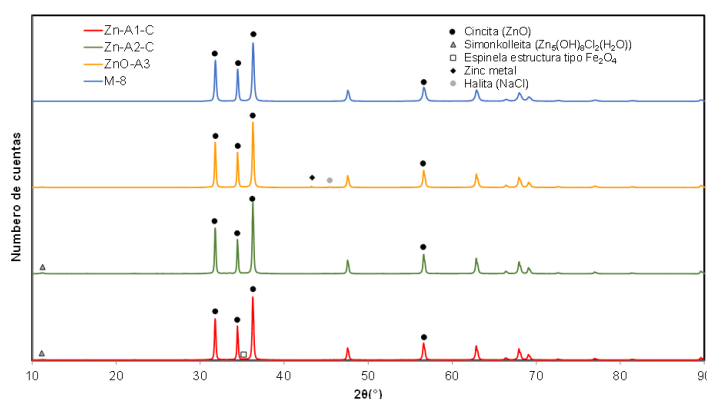


Figura 30. Difractogramas de las muestras estudiadas.

En la Tabla 11 se detallan los diámetros característicos de las distribuciones de tamaño de partícula de las cuatro muestras ensayadas. Los parámetros d_{10} , d_{50} , d_{90} y d_{97} son aquellos diámetros por debajo de los cuales queda, respectivamente, un 10%, un 50%, un 90% y un 97% en volumen de las partículas totales. Se observa que, en todos, el 90% de las partículas presentan un tamaño inferior a 40 μm , estando el 100% de las partículas por debajo de 100 μm .

Tabla 11. Diámetros característicos de las muestras obtenidas de corrientes residuales del Zn.

Muestra		d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{97} (μm)
Muestras procedentes del sector metal-mecánico	Zn-A1-C	0,8	3,8	15,9	21,8
	Zn-A2-C	0,9	3,1	10,8	16,1
	ZnO-A3	0,8	5,1	28,8	41,0
Muestras procedentes del sector juguete	M-8	1,6	6,1	38,2	56,7

En base a los resultados obtenidos, y considerando además la cantidad disponible de cada uno de estos residuos, se seleccionaron las muestras ZnO-A3 y M-8 para evaluar su viabilidad de uso en el sector cerámico en el PT4. Así, cada una de estas materias primas secundarias se utilizará en la formulación de una frita, un esmalte y un pigmento cerámico.

No obstante, se considera también evaluar la incorporación de las otras dos muestras (Zn-A1-C y Zn-A2-C) como materia prima en una composición de esmalte cerámico, puesto que en este tipo de composiciones el ZnO se introduce en pequeña proporción (habitualmente inferior al 4% en peso).

4.2 Tarea 3.2. Obtención de materias primas secundarias del Cu.

4.2.1 Sector metalmecánico.

En el PT2, se ha establecido que la tecnología más idónea para obtener metales de elevada pureza fue la electrodeposición (ED). Por lo tanto, el Cu contenido en los baños agotados (1_NG y 5_CH), se va a recuperar utilizando ED.

ED de los baños 1 NG y 5 CH.

Tras el pretratamiento de los baños con polvo de Cu, se electrodepositaron 7 L de cada baño (1_NG y 5_CH), en diferentes etapas de 30 h, para el baño 1_NG, y de 35 h, para el baño 5_CH. Esto se hizo con el objetivo de obtener una cantidad suficiente de Cu para producir los demostradores de los diferentes sectores. Tras cada ED, el depósito que contenía el cátodo de Cu se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 60° C durante 2 h. En las siguientes figuras se puede observar el aspecto del electrodo seco antes y después de retirar, de forma manual, el depósito.



Figura 31. Cátodo de Cu tras la ED del baño 1_NG antes y después de retirar el depósito.



Figura 32. Cátodo de Cu con el depósito tras la ED del baño 5_CH y aspecto del depósito tras retirarlo.

Los depósitos de Cu obtenidos se caracterizaron utilizando FRX, y presentaron una pureza superior al 99%, ya que no se observaban impurezas de otros metales.

Oxidación de Cu obtenido en las EDs. Obtención de CuO-AM1.

La cantidad necesaria de Cu, para producir los diferentes bienes de consumo, era de alrededor de 1.120 g (200 g para fundición y 920 g para oxidación), por lo que el Cu obtenido en las EDs de los baños 1_NG y 5_CH se mezclarán (1.124 g), ya que en ninguno se observan impurezas metálicas, como se apreció en los espectros de FRX. La oxidación de Cu se realizó en batches de 150 g, a una temperatura de 800° C durante 4 h. Sin embargo, como se puede apreciar en la siguiente figura, el metal no se oxidaba completamente. Debido a que el metal no se oxidaba completamente con este proceso, se tuvo que someter a varias etapas de molturación y calcinación, para oxidarlo en la mayor proporción posible, ya que para valorizarlo en los sectores de la cerámica y el juguete era necesario.



Figura 33. Aspecto del Cu antes y después de la calcinación.

El proceso de molienda de la muestra se llevó a cabo manualmente, en un principio, y con un molino planetario de bolas tipo Pulverisette 6, posteriormente. El tarro empleado de carburo de tungsteno tiene una capacidad de 250 ml y las bolas esféricas, de carburo de tungsteno, tienen 15 mm de diámetro.



Figura 34. Tarro y bolas de WC con el CuO parcialmente oxidado a molturar.



Figura 35. CuO parcialmente oxidado molido manualmente en mortero de ágata.

El material se tamizó, y se obtuvo un 71,5 % de partículas en un rango de 125-40 μm , por lo que se volvió a calcinar y se molturó en las mismas condiciones.



Figura 36. Aspecto de CuO-AM1 antes del molturado y después de varios procesos de oxidación y molturación.

Tras realizar todo el proceso, se analizó el polvo de CuO-AM1 por FE-SEM y EDS, tanto su composición como su morfología, ya que en el proceso de molturado el material podría haberse contaminado con W procedente de las bolas o el tarro utilizados. Sin embargo, no se observó W en la composición del CuO-AM1.

Precipitado del baño 1 NG. Obtención de CuO-AM2.

Aunque esta técnica fue descartada a priori por la elevada cantidad de impurezas que contenía el sólido obtenido, existía la posibilidad de valorizar el producto como pigmento, por lo que se decidió abordar la recuperación del sólido precipitado y su oxidación, con el fin de intentar valorizar el material como pigmento para los sectores cerámico y/o juguete. Para ello, se precipitó el baño 1_NG (0,8 L) con el baño 2_NG (1,68 L) y se filtró y secó en estufa a 130° C para eliminar toda la humedad. El precipitado obtenido se calcinó a 400° C durante 4 h, para asegurar la completa oxidación de los metales que contenía el lodo. Se prepararon alrededor de 1200 g de este material para valorizar como pigmentos en los sectores de la cerámica y del juguete.

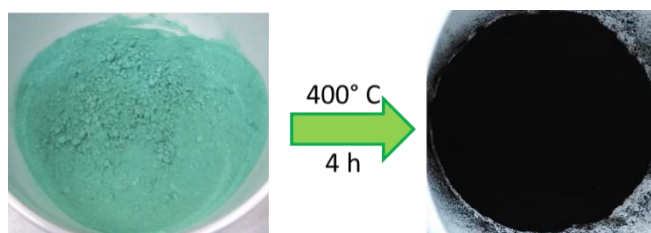


Figura 37. Aspecto del lodo antes y después de la calcinación.

Se analizó mediante FRX el lodo antes y después de la calcinación, y no se observaron diferencias notables, en lo que a la proporción de metales se refiere. También se analizaron el %C y el %S, presentando menos de un 2 % y de un 0,5 %, respectivamente. Tras analizar la composición del material, se molturó manualmente en un mortero de ágata para ser analizado mediante difracción de rayos X en ITC-AICE, y evaluar su posible valorización como pigmentos.



Figura 38. Lodo calcinado (CuO-AM2), molturado manualmente.

4.2.2 Sector juguete.

Como se detalló en el paquete de trabajo anterior, del sector juguete se escogió una muestra líquida por su elevado contenido en Cu (muestras M6) la cual fue sometida a un proceso de pre-tratamiento mediante filtración tangencial con membranas cerámicas, para eliminar impurezas y posteriormente se sometió a un proceso de electrodeposición sobre electrodo de grafito, que permitió obtener escamas de Cu de elevada pureza. Estas escamas posteriormente fueron sometidas a un proceso de tratamiento térmico para obtener el correspondiente óxido. En este caso se obtuvieron dos muestras diferenciadas.



Figura 39. Cátodo recubierto de Cu electrodepositado.



Figura 40. Cátodo 2 recubierto de Cu electrodepositado.



Figura 41. Cu separado del cátodo y triturado.



Figura 42. Separación del Cu catódico.



Figura 43. Primeras oxidaciones de Cu a CuO+Cu₂O.



Figura 44. Oxidación completa de Cu a CuO.



Figura 45. Óxido de Cu (CuO).

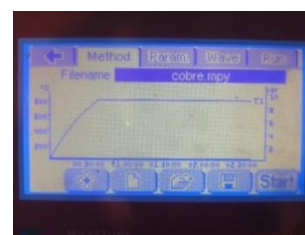


Figura 46. Rampa de calcinación del Cu.

4.2.3 Caracterización de las materias primas secundarias del Cu.

Se caracterizaron un total de cuatro muestras de CuO, dos procedentes del sector metalmecánico (referencia AM) y dos del sector juguete. Todas ellas se caracterizaron en forma de polvo, por lo que se sometieron a una molienda previa en caso necesario. La totalidad de los resultados obtenidos se detallan en el entregable 3.1.

Los ensayos realizados para caracterizar estas materias primas secundarias fueron, de nuevo, la identificación de fases cristalinas por DRX y la determinación de tamaño de partícula.

La Figura 47 muestra los difractogramas de las diferentes muestras de CuO a valorizar.

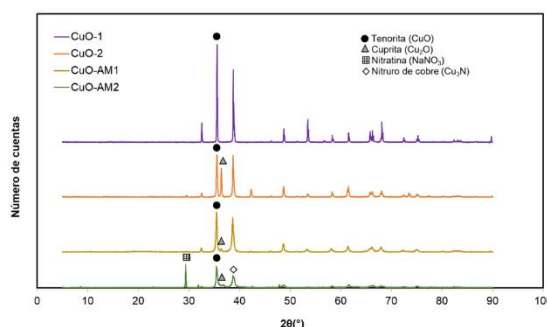


Figura 47. Difractogramas de las muestras estudiadas.

Los resultados obtenidos de la distribución de tamaño de partícula se muestran en la Tabla 11. De nuevo se observa que todas las muestras presentan un tamaño de partícula inferior a 100 µm.

Tabla 12. Diámetros característicos de las muestras obtenidas de corrientes residuales del Cu.

Muestra		$d_{10} (\mu\text{m})$	$d_{50} (\mu\text{m})$	$d_{90} (\mu\text{m})$	$d_{97} (\mu\text{m})$
Muestras procedentes del sector metalmecánico	CuO-AM1	2,9	7,0	17,2	24,2
	CuO-AM2	2,9	8,1	31,3	48,2
Muestras procedentes del sector juguete	CuO-1	5,1	19,4	49,7	69,2
	CuO-2	3,3	17,0	46,6	67,2

En base a los resultados obtenidos, se seleccionó una muestra procedente de cada uno de los sectores para su incorporación como materia prima para la obtención de productos cerámicos (PT4). Las muestras seleccionadas fueron aquellas de mayor pureza, es decir, la muestra CuO-AM1 procedente del sector metalmecánico y la muestra CuO-1 procedente del sector juguete.

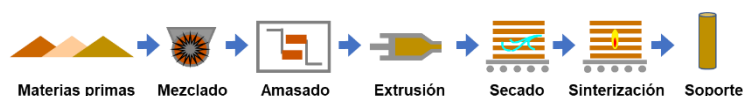
4.3 Tarea 3.3. Obtención de membranas cerámicas *ad hoc*.

En PT2 se han definido las especificaciones que deben cumplir las membranas cerámicas *ad-hoc* desarrolladas para ser utilizadas en el tratamiento de baños agotados. De este modo, se establece que la estructura de la membrana cerámica consistirá en un soporte poroso, que le confiere estabilidad dimensional, química y resistencia mecánica, sobre el que se aplicaran una o varias capas selectivas, que le otorgan el tamaño de poro objetivo. De esta forma, mediante la combinación de soporte y diferentes capas, se obtienen diferentes membranas cerámicas en un intervalo determinado de tamaño de poro y permeabilidades. Los resultados obtenidos de esta tarea se detallan en el entregable 3.1.

4.3.1 Desarrollo y caracterización de membranas.

Las membranas se componen de un soporte (plano o tubular, en función de la caracterización al que deba someterse) y una o varias capas selectivas que disminuyan el tamaño de poro efectivo de la membrana obtenida. Debido a la morfología de las membranas cerámicas, la fabricación del soporte y la obtención de capas selectivas debe obtenerse en diferentes etapas.

El soporte se obtiene mediante el método de conformado por extrusión, siguiendo el procedimiento detallado en la Figura 48.

Figura 48. Procedimiento de obtención de soportes en la fabricación de membranas cerámicas diseñadas *ad-hoc*.

La aplicación de capas selectivas es necesaria para disminuir el tamaño de poro efectivo de la membrana. De este modo, mediante la aplicación de una o diversas capas, se obtiene el tamaño de poro de la membrana necesario para el proceso de filtración estudiado. El procedimiento seguido para la aplicación de las capas ha sido inmersión o *dip-coating*. El recubrimiento por inmersión es el método más comúnmente utilizado en la obtención de capas selectivas en membranas cerámicas, en el cual, el soporte se sumerge en la suspensión de recubrimiento y, al retirar el soporte de la suspensión, una fina capa queda adherida al soporte. El esquema de este proceso se muestra en la siguiente figura:

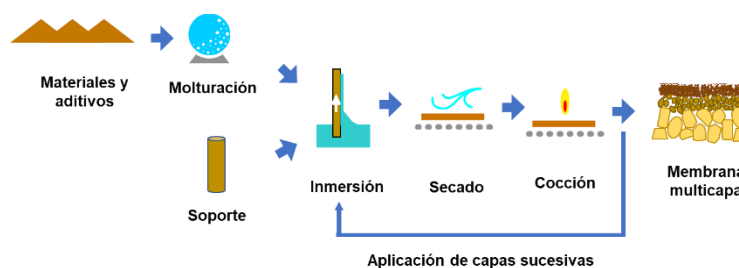


Figura 49. Procedimiento de aplicación de capas selectivas en la fabricación de membranas cerámicas diseñadas ad-hoc.

Inicialmente, las dimensiones y morfología de las membranas desarrolladas fueron las adecuadas para su caracterización en el laboratorio (membranas planas en forma de disco). Una vez totalmente caracterizadas, se seleccionaron las membranas óptimas para la realización de los ensayos de separación, soportes tubulares de dimensiones en cocido: 1 cm de diámetro externo, 0,6 cm de diámetro interno y longitud entre 20 y 40 cm, en función de la planta de membranas de validación.

4.3.2 Caracterización de las materias primas usadas en la fabricación de las membranas.

Las materias primas empleadas en la fabricación de las membranas cerámicas se detallan a continuación. En primer lugar, en función de la tipología del material, se ha realizado una caracterización básica para determinar su viabilidad en el proceso de obtención de soportes mediante extrusión.

- Arcillas de color de cocción blanco (nacional y de exportación). Caracterización:
 - Rechazo a un tamiz determinado (determinación del tamaño de partícula).
 - Comportamiento durante la cocción.
- Chamota. Caracterización:
 - Rechazo a un tamiz determinado (determinación del tamaño de partícula).
 - Tamizado vía seca a 200 μm .
 - Aspecto tras la cocción.
- Feldespato. Caracterización:
 - Rechazo a un tamiz determinado (determinación del tamaño de partícula).
 - Comportamiento durante la cocción.
- Almidones de maíz, patata y guisante. Caracterización:
 - Análisis granulométrico por difracción láser vía húmeda (determinación de la distribución de tamaños de partículas).

Los resultados obtenidos se detallan en el entregable 3.1.

4.3.3 Desarrollo y caracterización de los soportes.

Las composiciones se amasaron a una consistencia determinada. Tras un tiempo de homogeneización, se conformaron probetas por extrusión con diferentes geometrías (discos y tubos), en una extrusora de hélice de laboratorio, con cámara de desgasificación.

Tabla 13. Composiciones formuladas (% en peso).

Composición	SOP7	SOP13	SOP9	SOP10	SOP11	SOP 12	SOP14
Arcilla nacional + Chamota + Feldespato	80	75	70	80	70	80	70
Almidón de patata	20	25	30	-	-	-	-
Almidón de maíz	-	-	-	20	30	-	-
Almidón de guisante	-	-	-	-	-	20	30

Tras el secado, los soportes se cocieron en horno eléctrico de laboratorio, con un tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 60 minutos y el ciclo de cocción adecuado para la obtención de soportes sin grietas ni defectos.

La caracterización de las membranas se ha realizado mediante la realización de los siguientes ensayos:

- Determinación del agua de amasado, contracción de secado y densidad aparente en seco.
- Evolución de la contracción lineal, absorción de agua y densidad aparente tras la cocción.
- Resistencia al ataque químico.
- Determinación de la distribución de tamaños de poro mediante el método de punto burbuja.
- Determinación de la permeabilidad de la membrana al agua pura.
- Distribución de tamaños de poros mediante porosimetría de mercurio.
- Observación de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido

Los resultados obtenidos se resumen a continuación. En el entregable 3.1 se detalla la totalidad de los resultados.

Tabla 14. Permeabilidad al agua y tamaño medio de poro.

Composición	SOP7	SOP13	SOP9	SOP10	SOP11	SOP12	SOP14
Porosidad abierta (%)	41,0	47,0	50,7	34,8	42,2	37,8	48,1
Permeabilidad agua (L/h·m ² ·bar)	1080	3200	5000	180	880	300	3400
d ₅₀ (μm) (Punto burbuja)	4,5	7,6	6,4	1,7	2,6	2,8	4,9
d ₅₀ (μm) (Porosimetría mercurio)	7,0	8,7	8,2	2,7	3,3	4,0	4,2

A modo de ejemplo, en la siguiente figura se representa la distribución de tamaños de poro (DTP), en frecuencia, obtenida por porosimetría de mercurio para las muestras formuladas con 20% de diferentes almidones.

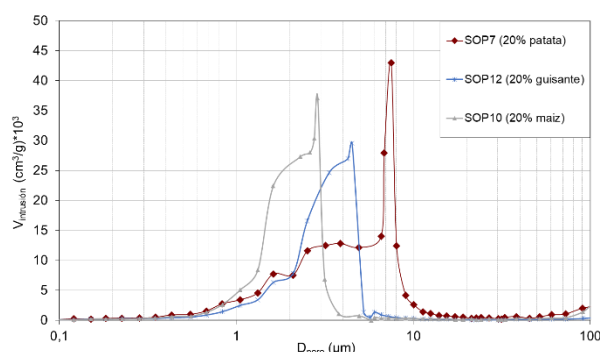


Figura 50. Gráfico representativo de la distribución diferencial de tamaños de poro de las muestras obtenidas con el 20% en peso de diferentes tipos de almidón (entre paréntesis).

Las principales conclusiones son:

- La naturaleza y el contenido del material formador de poros influyen en gran medida en las propiedades en seco y en cocido de las membranas cerámicas de bajo coste.
- Todas las composiciones presentan una elevada resistencia al ataque ácido y una resistencia moderada al ataque básico.

4.3.4 Desarrollo y caracterización de las capas selectivas.

Se ha seleccionado la arcilla nacional para el desarrollo de las capas selectivas.

A continuación, se resumen los resultados más relevantes. La totalidad de los resultados se encuentra detallada en el entregable 3.1.

Preparación de capas sobre soportes planos.

La aplicación de las capas se realizó sobre soportes planos mediante su inmersión durante un tiempo determinado en la suspensión precursora. Para ello, se empleó un dispositivo como el que muestra en la Figura 51.



Figura 51. Dispositivo empleado para la preparación de capas sobre soportes planos.

Para caracterizar las capas obtenidas, inicialmente se observó su aspecto superficial. A continuación, se determinó la permeabilidad al agua, el tamaño medio de los poros (método del punto de burbuja) y se observó su microestructura mediante MEB.

Preparación de capas en soportes tubulares (superficie interna)

Con las condiciones óptimas de preparación obtenidas en el apartado anterior, se aplicaron capas en el interior de soportes tubulares por el método de los vasos comunicantes, tal y como se muestra en la Figura 52.



Figura 52. Dispositivo empleado para la aplicación de capas selectivas en el interior de soportes tubulares.

Las membranas preparadas se caracterizaron en ITC-AICE mediante la permeabilidad al agua y se seleccionaron aquellas que mejores características presentaban para su ensayo en AIJU y AIDIMME.

Caracterización

Las siguientes tablas muestran las características de las capas B y C obtenidas modificando el tiempo de inmersión (entre 5 segundos y 5 minutos) y el número de capas (1 ó 2).

Tabla 15. Características de las membranas planas obtenidas con la capa B (diferentes condiciones de preparación).

Muestra	Soporte sin capa	Capa B							
Tiempo inmersión (seg)	-	5		10		60		300	
Capas	-	1	2	1	2	1	2	1	2
Permeabilidad agua (L/h·m ² ·bar)	1100	270	180	250	190	160	140	120	80
d ₅₀ (μm)	4,5	3,2	0,6	4,1	0,9	1,5	0,4	0,9	0,3

Tabla 16. Características de las membranas planas obtenidas con la capa C (diferentes condiciones de preparación).

Muestra	Soporte sin capa	Capa C							
Tiempo inmersión (seg)	-	5		10		60		300	
Capas	-	1	2	1	2	1	2	1	2
Permeabilidad agua (L/h·m ² ·bar)	1100	260	150	330	110	100	80	60	60
d ₅₀ (μm)	4,5	4,4	1,1	4,5	0,9	2,5	0,7	1,5	0,4

A continuación, se muestran micrografías de la sección transversal de dos muestras. También se han realizado micrografías de las superficies de las capas.

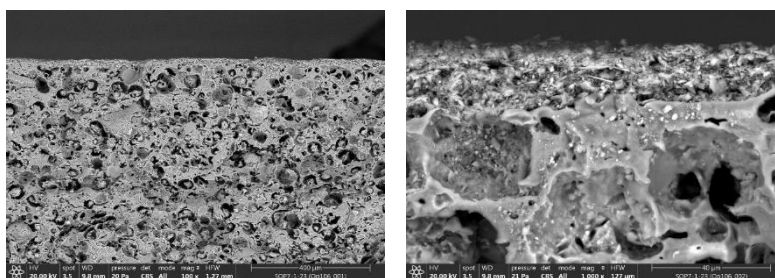


Figura 53. Micrografías MEB de la sección transversal de la muestra B10-1.

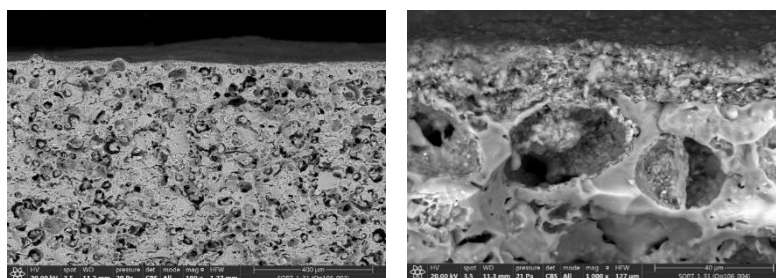


Figura 54. Micrografías MEB de la sección transversal de la muestra B10-2.

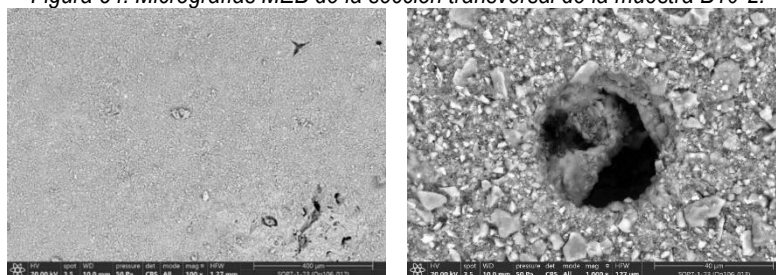


Figura 55. Micrografía MEB de la superficie de la muestra B10-1.

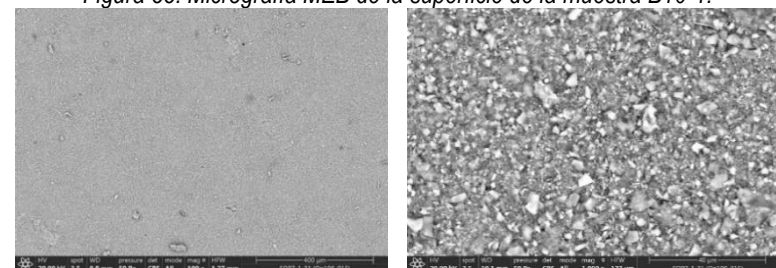


Figura 56. Micrografía MEB de la superficie de la muestra B10-2.

4.3.5 Uso de membranas cerámicas.

Tras el análisis de las necesidades de filtración de los procesos puestos a punto por AIJU y AIDIMME, ITC-AICE preparó las membranas tubulares de diferentes longitudes, para su envío y caracterización en cada uno de los centros. La siguiente tabla resume las membranas preparadas, así como la caracterización de éstas.

Tabla 17. Membranas cerámicas enviadas a AIJU y AIDIMME.

Referencias		B10-1	B10-2	B60-1
Muestras		SOP7/0-1B SOP7/0-1B-6	SOP7/0-2B SOP7/0-2B-4 SOP7/2-2B-1 SOP7/3-2B-7	SOP7/2-1B-1
d_{50} (μm)		4,1	0,9	1,5
Permeabilidad agua ($\text{l}/\text{h}\text{m}^2\text{bar}$)	ITC (25 cm)	250	190	160
	AIJU (25 cm)	554	152 / 85	184
	AIDIMME (40 cm)	999	1679 / 282	--

A continuación, se resumen los resultados obtenidos con las membranas cerámicas en cada uno de los sectores estudiados.

Sector metalmecánico.

En los ensayos de ultrafiltración (UF) se va a utilizar un equipo Orelis con membranas cerámicas y diferentes pesos moleculares de corte que AIDIMME tiene en sus instalaciones. El depósito del equipo utilizado en los ensayos tiene una capacidad para un máximo de 8 L, aunque con 4 L el equipo funciona en perfectas condiciones, además se puede ajustar la presión de entrada hasta 4 bar. Las membranas a utilizar deben tener una longitud de 400 mm, un diámetro externo de 10 mm y un diámetro interno de 6 mm. La superficie filtrante es de 80 cm² para todas las membranas que cumplan con estas medidas. Las membranas utilizadas se pueden apreciar en la Figura 57.



Figura 57. Membranas arcillosas utilizadas en AIDIMME para evaluar la permeabilidad en agua.

A continuación, se pueden observar las constantes de permeabilidad al agua obtenidas en AIDIMME con cada una de las membranas mostradas anteriormente.

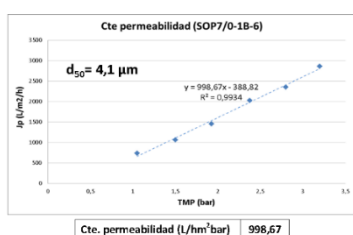


Figura 58. Cálculo de permeabilidad al agua para la membrana arcillosa SOP7/0-1B-6.

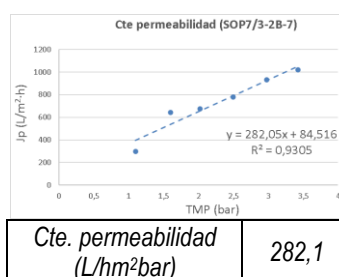


Figura 59. Cálculo de permeabilidad al agua para la membrana arcillosa SOP7/3-2B-7.

Por otro lado, se ensayó la permeabilidad al agua de 2 membranas comerciales, presentando diferentes cortes. La permeabilidad para una membrana con peso molecular de corte de 15 kDa fue de 34,8 L/hm²bar, y la de una membrana de 150 kDa fue de 49,3 L/hm²bar. Se puede observar en la siguiente tabla que la membrana comercial de 150 kDa de corte es la más similar, en tamaño de poro, con la membrana arcillosa de 0,9 micras de poro (SOP7/3-2B-7). Pero es casi 10 veces más permeable al agua la membrana arcillosa:

log µm	m	cm	mm	µm	nm	Ångström	approx. MG/Dalton
-4.0	1.0E-10	1.0E-08	1.0E-07	1.0E-04	0.10	1.0	750
-3.7	2.0E-10	2.0E-08	2.0E-07	2.0E-04	0.20	2.0	1496
-3.2	6.3E-10	6.3E-08	6.3E-07	6.3E-04	0.63	6.3	4732
-3.0	1.0E-09	1.0E-07	1.0E-06	1.0E-03	1.0	10	7500
-2.7	2.0E-09	2.0E-07	2.0E-06	2.0E-03	2.0	20	14964
-2.2	6.3E-09	6.3E-07	6.3E-06	6.3E-03	6.3	63	47322
-2.0	1.0E-08	1.0E-06	1.0E-05	0.010	10	100	75000
-1.7	2.0E-08	2.0E-06	2.0E-05	0.020	20	200	149645

Figura 60. Equivalencias entre pesos moleculares de corte y tamaño de poro en membranas cerámicas.

Sector juguete

Para estos ensayos se ha utilizado una unidad piloto de filtración tangencial (SIVA, OFS 2105-142b) de acero inoxidable 316 compuesta de diferentes módulos para membranas (cerámicas tubulares de 25 cm de longitud y 1 cm de diámetro y orgánicas en espiral (30,5 cm x 4,7cm, 0,21-0,64 m²) diseñadas para la separación de diferentes especies moleculares. Esta unidad dispone de una bomba triplex de desplazamiento positivo de alta presión de operación (entre 1 a 60 bar) y cuenta con una capacidad de tratamiento de 10 litros.

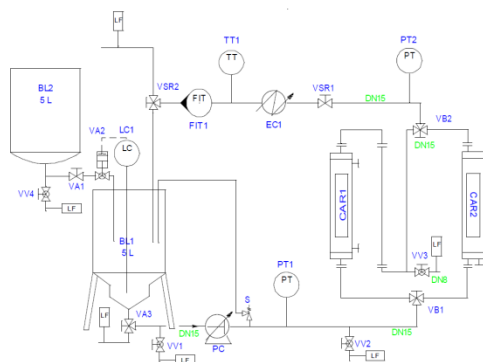
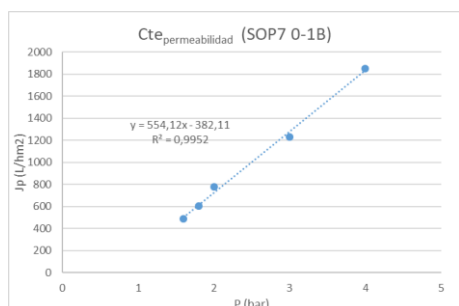


Figura 61. Esquema hidráulico piloto AIJU.

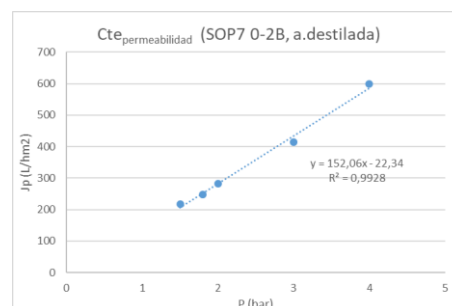


Figura 62. Equipo piloto AIJU.

Se realizó el estudio de las membranas fabricadas ad-hoc y se comparó su constante de permeabilidad con respecto a membranas cerámicas comerciales equivalente, siendo los resultados obtenidos los siguientes:

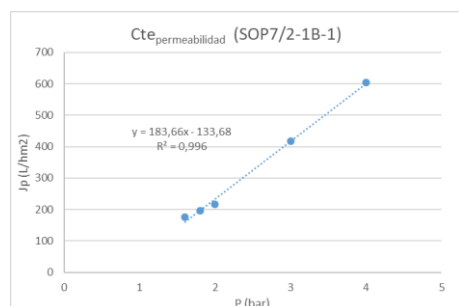


Cte. permeabilidad (L/hm²bar)	554,12
--------------------------------------	---------------

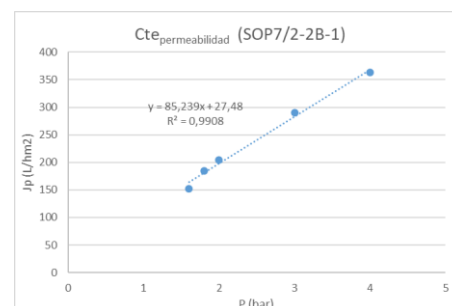


Cte. permeabilidad (L/hm²bar)	152,06
--------------------------------------	---------------

Figura 63. Cálculo de permeabilidad al agua para las membranas arcillosas SOP7/0-1B y 0-2B.



Cte. permeabilidad (L/hm²bar)	554,12
--------------------------------------	---------------



Cte. permeabilidad (L/hm²bar)	152,06
--------------------------------------	---------------

Figura 64. Cálculo de permeabilidad al agua para las membranas arcillosas SOP7/0-1B y 0-2B.

Datos Cte _{permeabilidad} (cálculo analítico)						
Presión (bar)	Jp (SOP7/0-1B)	Jp (SOP7/0-2B)	Jp (SOP7/2-1B-1)	Jp (SOP7/2-2B-2)	Jp (0,8 micras)	Jp (1,4 micras)
1,5	490,31	217,07	175,57	152,11	222,44	4176,30
1,8	603,38	247,82	195,89	184,87	259,05	4837,28
2	780,22	281,61	216,07	204,11	307,00	5792,28
3	1232,25	413,63	417,83	290,41	534,20	10150,02
4	1854,32	598,47	603,69	362,88	688,23	14858,02
cte (L/hm ² bar)	553,54	193,92	180,15	128,31	219,33	4435,51
cte (% cambio)	-88%	-12%	-96%	-42%		

5 PT4. DESARROLLO DE BIENES DE CONSUMO.

En el presente entregable se detalla toda la información recopilada dentro del “PT4. Desarrollo de bienes de consumo” en el que se han desarrollado los bienes de consumo de los diferentes sectores participantes en el proyecto: ocio infantil/menaje hogar, metalmecánico y cerámico. Estos bienes de consumo se han fabricado utilizando los productos secundarios obtenidos en el PT3.

5.1 Tarea 4.1. Bienes de consumo sector ocio infantil / menaje hogar.

De las diferentes muestras de materias primas secundarias, se seleccionaron 3 (una con ZnO y dos con CuO) para su integración en masterbatches plásticos, y posterior inyección de dichos masterbatches en artículos de juguete (baquetas de percusión de plástico).

La formulación de los masterbatches se diseñó para incorporar un carrier adecuado que consiga plastificar la parte de polvo que aporta cada uno de los productos, añadiendo aditivos adecuados para mejorar la dispersión del color en la pieza final. Para el proceso de formulación de los masterbatches se contó con la colaboración de la empresa COLORTEC QUÍMICA, S.L., que destinó el equivalente a 200h de personal y un gasto de 300€ equivalentes en electricidad y desgaste de equipos.

AAV/E-8677		
ECOMARSÍ PRODUCTO 1		
Art. componente	Descripción	Operación
MW07	CARGA	0
MPRODUCTO_1	Cuo+NiO - PROYECTO ECOMARSÍ	0
MEVA	ETILVINILACETATO	1
MPE655	POLIETILENO LDPE	1
ME-117	MEZCLA DE CERAS	1
MW07	CARGA	1
% PRODUCTO_1: 33,3%		
Aplicación: 3% polipropileno		

AAV/E-8678		
ECOMARSI PRODUCTO 2		
Art. componente	Descripción	Operación
MW07	CARGA	0
MPRODUCTO_2	Cuo - PROYECTO ECOMARSI	0
MEVA	ETILVINILACETATO	1
MPE655	POLIETILENO LDPE	1
ME-117	MEZCLA DE CERAS	1
MW07	CARGA	1
% PRODUCTO_2: 33,3%		
Aplicación: 3% polipropileno		

AAV/E-8679		
ECOMARSI PRODUCTO 3		
Art. componente	Descripción	Operación
MW07	CARGA	0
MPRODUCTO_3	ZnO - PROYECTO ECOMARSI	0
MEVA	ETILVINILACETATO	1
MPE655	POLIETILENO LDPE	1
ME-117	MEZCLA DE CERAS	1
MW07	CARGA	1
% PRODUCTO_3: 33,3%		
Aplicación: 3% polipropileno		

Se mezcló para cada uno de los diseños los componentes de la Operación número 0 que corresponde a la fase en polvo. Para ello se hizo uso de mezcladores como el de la imagen.



Figura 65. Mezclador.

Posteriormente la mezcla de cada producto se procesó con una extrusora, para obtener finalmente el masterbatch de cada producto.



Figura 66. Extrusora.

El proceso de extrusión se desarrolló sin ninguna incidencia.



Figura 67. Muestra de los productos obtenidos en masterbatch.

Con el masterbatch obtenido, se reprodujo en el laboratorio de COLORTEC QUÍMICA, S.L. un proceso de inyección que podría realizar un fabricante de una pieza final, como unas placas de forma cuadrada.



Figura 68. Muestra de los productos plásticos inyectados.

La dispersión de los productos 2 y 3 en la resina polimérica parece adecuada. En relación al producto 1 se aprecian partículas no dispersadas en su totalidad.



Figura 69. Equipo utilizado en el proceso de inyección.

Finalmente, dichos masterbatches se utilizaron para obtener el demostrador del producto de consumo del sector juguete/plástico.



Figura 70. Demostrador producto de consumo juguete (baqueta percusión de plástico).

Tanto el masterbatch desarrollado como el producto de consumo desarrollado, cumplían con las restricciones marcadas por la normativa vigente de seguridad infantil (EN-71), así como reglamento REACH y otros.

5.2 Tarea 4.2. Bienes de consumo sector metalmecánico.

Las aplicaciones de los materiales en el sector metalmecánico, solo se pueden realizar cuando los metales están en su forma cerovalente, es decir, sin oxidar. Es por esto que las materias primas secundarias (en forma de metálica) se emplearon en el sector metalmecánico en la obtención de lingotes (en el caso del Cu), y en el sector de la pintura y barniz (en el caso del polvo de Zn).

5.2.1 Obtención de un lingote de Cu.

El demostrador de Cu recuperado que se preparó fue un lingote de Cu. Se utilizaron 2 métodos diferentes: fundición en horno tubular en atmósfera inerte y fundición en horno de fundición.

Fundición de Cu en horno tubular con atmósfera inerte.

Para fundir el Cu en horno tubular con atmósfera de Ar se utilizó un horno tubular Nabertherm con tubo de alúmina (Figura 71), que podía alcanzar hasta 1300° C de temperatura. Se utilizó un flujo constante de Ar y una rampa de temperatura de 5° C/min hasta alcanzar una temperatura de 1130° C. Para intentar fundir el Cu utilizando este horno se utilizaron crisoles y moldes de grafito que soportan elevadas temperaturas (Figura 72).



Figura 71. Horno tubular utilizado en la fundición de Cu bajo atmósfera inerte (Ar).



Figura 72. Crisoles y moldes de grafito.

Tras alcanzar el horno los 1130° C, se dejó la temperatura estable durante 5 h, para asegurar la completa fundición del metal. Sin embargo, el metal no se fundió (Figura 73), por lo que se repitió el procedimiento, pero subiendo la temperatura a 1200° C. Finalmente, el Cu se fundió generando un lingote cubierto de un polvo negro (Figura 73).



Figura 73. Aspecto del Cu inicial en el molde de grafito, y tras las diferentes etapas de fundición, hasta obtener un lingote cubierto de polvo negro.

El polvo negro se retiró de la superficie del lingote y se pudo observar que el Cu se había fundido, pero, al quedar espacios entre las láminas de Cu a fundir, no se había formado un lingote homogéneo, las láminas se habían fundido parcialmente (Figura 74). El lingote obtenido se pulió, dejando ver el color y brillo característico del Cu.

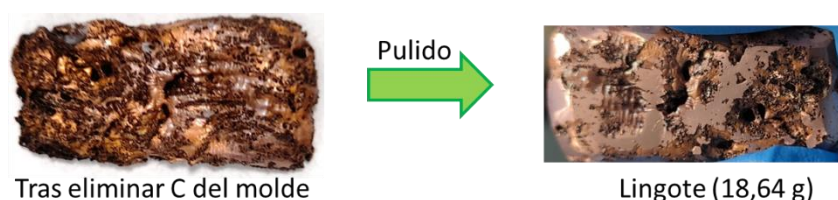


Figura 74. Aspecto del lingote obtenido tras retirar el polvo negro y después del pulido.

Fundición de Cu en horno de fundición.

Para fundir el cobre se utilizó un horno de fundición Vevor para Au, Ag y Cu con un crisol de grafito de hasta 1 kg de capacidad). Se introdujeron, en el crisol de grafito, 100 g de láminas y polvo de Cu y se llevaron a 1.110°C . Cuando alcanzó la temperatura máxima programada el Cu se fundió, pasando a estado líquido (Figura 75). En ese momento, se sacó el crisol del horno y se vertió el Cu líquido en el molde de grafito. El metal líquido solidificó casi al instante. El lingote producido contenía escoria (CuO), por lo que se pulió y se pudo observar el color y brillo característico del Cu metálico.

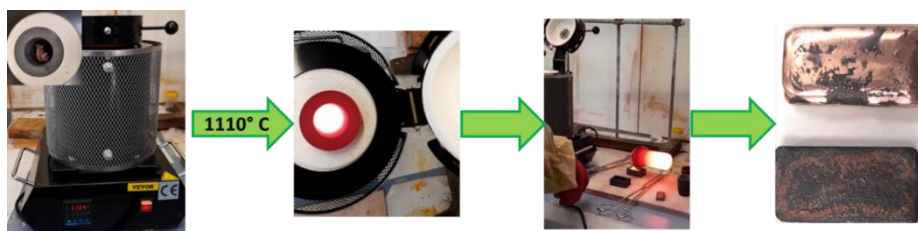


Figura 75. Proceso de fundición de Cu hasta la obtención de lingotes.

La operación se repitió 3 veces generando 3 lingotes, de los cuáles 1 se pulió. En este caso, el 100% de Cu utilizado fue recuperado, mediante ED, de los baños de tratamiento de superficies.

5.2.2 Obtención de pintura anticorrosiva rica en Zn.

La pintura anticorrosiva fue preparada por una empresa de pinturas que, inicialmente, no era colaboradora del proyecto. Esta empresa preparó la misma formulación de su pintura anticorrosiva rica en Zn, pero sustituyendo el polvo de Zn virgen que utilizan normalmente, por el polvo de Zn recuperado de los baños agotados del galvanizado. Se proporcionaron 180 g de polvo de Zn con el que se prepararon 212 g de pintura rica en Zn (~ 85 % en peso de Zn).

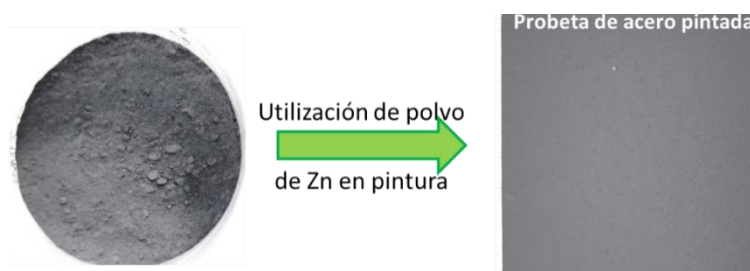


Figura 76. Polvo de Zn utilizado en la preparación de la pintura anticorrosiva y aspecto de una probeta de acero pintada con dicha pintura.

También se prepararon probetas pintadas con CaCO_3 inerte en la misma proporción (85 % en peso) y la misma formulación, con el fin de comparar el comportamiento de los dos recubrimientos frente a la corrosión, ya que cada uno ofrece protección diferente: Zn ofrece protección galvánica y CaCO_3 inerte produce efecto barrera. En la Figura 77 se puede apreciar el aspecto inicial de las probetas antes de realizar los ensayos de corrosión. Se puede observar que el acero ya presenta zonas de oxidación, por el simple hecho de estar en contacto con la atmósfera.

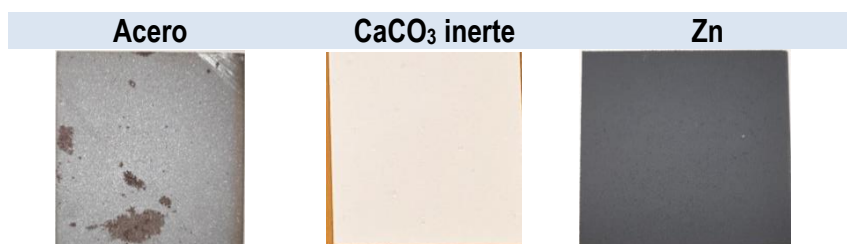
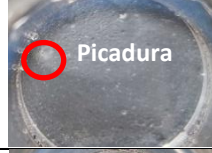


Figura 77. Aspecto del sustrato y las probetas pintadas con diferentes pinturas.

Ensayos de corrosión.

Se realizaron ensayos de corrosión de las muestras de acero al carbono, y pintadas con la pintura de Zn y con la pintura inerte mediante exposición a agua de mar (3.5 % en peso de NaCl). En la Tabla 18 se muestra la evolución de las probetas a diferentes tiempos de exposición. Se puede observar que, en el sustrato, los productos de corrosión roja aparecen casi al inicio, algo normal al exponer al acero a un medio similar al agua de mar. Por otra parte, se puede ver que en la probeta pintada con un material inerte aparecen pequeñas picaduras con productos de corrosión roja también desde el principio, pero protege más al acero, ya que debe pasar un tiempo hasta que la corrosión es generalizada por toda la zona. En cambio, la probeta pintada con pintura anticorrosiva rica en Zn recuperado de los baños agotados del galvanizado, se puede apreciar la aparición de burbujas, algo normal, ya que el Zn se está oxidando en presencia de agua de mar y, a la vez, se reduce el agua a hidrógeno. En este caso solo se destaca la aparición de una pequeña picadura con producto de corrosión roja, al sexto día, que desaparece después debido a la protección producida por el Zn.

Tabla 18. Evolución con el tiempo de la zona de las probetas que estaba en contacto con la disolución de NaCl.

	Acero	Inerte	Zn
0 días			
1 días			
6 días			
16 días			
35 días			

El aspecto final de las probetas, tras 35 días de exposición a NaCl, se muestra en la Figura 78. El acero es el material más afectado, con la aparición de productos de corrosión roja (Fe_2O_3) generalizado. Por otro lado, la muestra inerte muestra múltiples zonas de corrosión roja y picaduras. Por último, la probeta recubierta con Zn muestra productos de corrosión blanca, típica en estos tipos de recubrimientos, que es ZnO generado en la oxidación mediante contacto con agua de mar. Esta oxidación protege al sustrato de acero, lo que queda demostrado porque no hubo aparición de productos de corrosión roja.



Figura 78. Aspecto de cada una de las probetas tras 35 días de exposición al agua de mar.

Ensayos en cámara de niebla salina.

Norma de ensayo:	UNE EN ISO 9227:17: “Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina”.
Tipo de ensayo:	Niebla salina neutra (NSS).
Duración del ensayo:	Hasta fallo.
Limpieza tras ensayo:	Enjuague con agua desionizada y secado con aire comprimido.
Evaluación:	Inspecciones visuales periódicas.

Resultados obtenidos para la pintura rica en Zn:

Horas ensayo	Pintura rica en Zn		Pintura de CaCO_3 inerte	
	Evaluación	Fotografía	Evaluación	Fotografía
0	Probetas de acero pintadas con una imprimación epoxy anticorrosiva rica en Zn, el cuál fue recuperado de residuos del galvanizado		Probetas de acero pintadas con una imprimación epoxy que contiene CaCO_3 en la misma proporción que Zn	
96	Se observa aparición de corrosión blanca generalizada, con chorreado. No se observa aparición de corrosión roja.		Se observa aparición de puntos aislados de corrosión roja: En la probeta 2.1 aparecen 3 puntos. En la probeta 2.2 aparecen 6 puntos.	
216	Se observa aumento progresivo de corrosión blanca. No se observa aparición de corrosión roja.		Se observa aumento del número de puntos de corrosión roja: En la probeta 2.1 se observan aprox. 25 puntos. En la probeta 2.2 se observan aprox. 14 puntos.	

336	Se observa aparición de pequeños puntos de corrosión roja en ambas probetas, aunque en mayor proporción en la probeta 1.1.		Se observa aumento progresivo de los puntos de corrosión roja y zonas con corrosión roja, en ambas probetas.	
504	Se observa ligero aumento progresivo de los puntos de corrosión roja en ambas probetas, aunque en mayor medida en la probeta 1.1. Fin del ensayo.		Se observa aumento progresivo de la corrosión en ambas probetas. Fin del ensayo.	

La norma UNE 48277: 2016 suele aplicarse a las pinturas ricas en Zn. Esta norma indica que este tipo de recubrimientos deben aguantar al menos 1000 horas de ensayo en niebla salina. Tras este tiempo no deben aparecer despegues, ampollas ni corrosión roja. Además, indica que se debe hacer una incisión previa al inicio del ensayo y luego evaluarla, pero no se disponía de suficientes probetas para realizar este segundo ensayo. En cualquier caso, la superficie sin incisión no alcanza las 1000 h sin presentar corrosión roja, por lo que no cumple con lo que indica la norma.

Determinación del espesor de los recubrimientos.

Norma de ensayo: Método 7B.2 norma UNE-EN ISO 2808:2020: “Pinturas y barnices. Determinación del espesor de película”. (UNE-EN ISO 2178:2017)

Área zona medida: (80 x 80) mm

Método de ensayo: Método magnético

Equipo de ensayo: Equipo de medición de espesores FISCHERSCOPE MMS PC. Equipado con sonda EGAB 1.3 (Calibrado según Plan de Calibración de AIDIMME: C-5952)

Patrones utilizados: 74,6 μm + 185,7 μm

Condiciones de ensayo: Temperatura: (22,9 $\pm$ 0,8)°C

Nº de puntos de medida: 10

La incertidumbre expandida (U) se ha obtenido multiplicando la incertidumbre típica combinada por el factor de cobertura k=2 que, para una distribución normal, corresponde a una probabilidad de aproximadamente el 95%.

Muestra	Valor mínimo (μm)	Valor máximo (μm)	Desv. Típica (μm)	Valor medio (μm) $\pm$ U(k=2)
Pintura Zn	336	390	16,3	356 $\pm$ 14
Pintura inerte	302	344	11,6	321 $\pm$ 12

Determinación de la adherencia de los recubrimientos al sustrato.**Norma de ensayo:** UNE-EN ISO 2409:2021**Útil de corte:** 2a. Útil de corte manual de 6 cuchillas, montada en equipo accionado por poleas.**Método de eliminación:** Pincel**Condiciones de ensayo:** Temperatura: $(22,9 \pm 0,8)^\circ\text{C}$ Humedad relativa: $(51,2 \pm 4,4)\%$ **Espesor de recubrimiento:** Ver apartado anterior**Nº de medidas:** 1 cuadrícula por muestra (debido al tamaño).**Separación entre cuchillas:** 3 mm⁽¹⁾**Penetración de la incisión hasta el sustrato:** SI

Muestra	Separación cuchillas (mm)	Resultado: Nº de clasificación	Fotografía tras ensayo
Pintura Zn	3	UNE-EN ISO 2409:2021 – 2a - 5	
Pintura inerte	3	UNE-EN ISO 2409:2021 – 2a - 1	

⁽¹⁾ Debido al alto espesor de recubrimiento, la adherencia debería ensayarse por el método de tracción, según se indica en la norma UNE-EN ISO 2409:2021. Por acuerdo con el solicitante, se realiza por método del corte por enrejado.

5.3 Tarea 4.3. Bienes de consumo sector cerámico.

En esta tarea se han desarrollados fritas, esmaltes y pigmentos cerámicos empleando las materias primas secundarias (en forma de óxidos) obtenidas en el PT3.

Con la finalidad de disponer de una amplia visión sobre la viabilidad de uso los óxidos de zinc y cobre obtenidos en el sector cerámico, se han formulado composiciones tanto para el recubrimiento de baldosas de revestimiento (paredes) como de pavimento (suelos), que den lugar a diferentes tipos de acabados (opacos, coloreados, brillantes, mate...). De este modo se ha podido evaluar la adecuación de los productos secundarios obtenidos en el PT3 a diferentes tipologías de producto a las que podrían ir destinado su uso.

El trabajo realizado consistió en reemplazar los óxidos de zinc y cobre comerciales utilizados habitualmente para el desarrollo de estos productos cerámicos por las materias primas secundarias correspondientes y evaluar el efecto producido en la procesabilidad de las composiciones y en el acabado estético de baldosas esmaltadas.

Los materiales utilizados, la metodología experimental utilizada y los resultados obtenidos se detallan en el entregable E4.1. A continuación, se comentan brevemente los principales resultados y conclusiones obtenidos en el desarrollo de cada uno de los bienes de consumo del sector cerámico.

Esmaltes cerámicos

Se han desarrollado esmaltes cerámicos que contienen tanto ZnO como CuO procedentes de las corrientes residuales.

Esmaltes cerámicos que contienen cinc

Para llevar a cabo esta parte del estudio se seleccionó una composición para el recubrimiento de soporte de pavimento de cocción roja que da lugar tras la cocción a un recubrimiento vidriado opalescente no coloreado. En este tipo de acabados, el cambio de aspecto que pueda ocasionar el empleo de las materias primas secundarias será más apreciable. El contenido en ZnO en el esmalte fue del 6 %, superior al habitualmente utilizado en la industria. Los resultados obtenidos (Tabla 19 y Figura 79) permitieron concluir que las materias primas secundarias de ZnO obtenidas pueden utilizarse, en las proporciones habitualmente utilizadas en el sector, en la fabricación de esmaltes cerámicos para baldosas cerámicas, sin alterar la procesabilidad ni el aspecto del producto acabado, siempre que el contenido en impurezas no sea muy elevado.

Tabla 19. Propiedades estéticas de los vidriados obtenidos a 1140°C.

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (20°)	ΔE^*
EG (Comercial)	92,2	-0,29	2,52	69,4	4,7	59	--
EG-Z1 (Zn-A1-C)	93,2	-0,52	3,29	66,4	6,7	60	1,3
EG-Z2 (Zn-A1-C)	93,0	-0,42	3,17	67,8	5,9	61	1,1
EG-Z3 (ZnO-A3)	92,2	-0,36	2,75	68,1	5,1	55	0,2
EG-Z4 (M-8)	92,5	-0,37	2,80	68,2	5,2	48	0,4

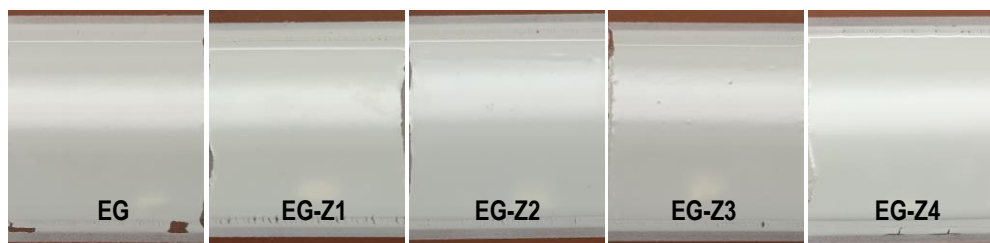


Figura 79. Aspecto de los vidriados obtenidos a 1140°C.

Esmaltes cerámicos que contienen cobre

En este caso se formuló una composición de esmalte, con un contenido en CuO del 4%, para el recubrimiento de gres porcelánico que proporcionase un acabado de tipo lustre metalizado. Se seleccionaron dos de las muestras de CuO caracterizadas en el PT3, una procedente del sector metalmeccánico y otra del sector del juguete. El trabajo realizado consistió en reemplazar el CuO comercial de la composición del esmalte de referencia (MTL) por cada uno de estos óxidos recuperados (MTL-Cu1 y MTL-Cu2) y evaluar el impacto producido en el acabado metalizado de los recubrimientos. El aspecto de los tres recubrimientos vidriados se muestra en la Figura 80. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que los esmaltes preparados con las muestras de CuO procedentes de corrientes residuales proporcionan vidriados de características similares a los obtenidos empleando un CuO comercial.

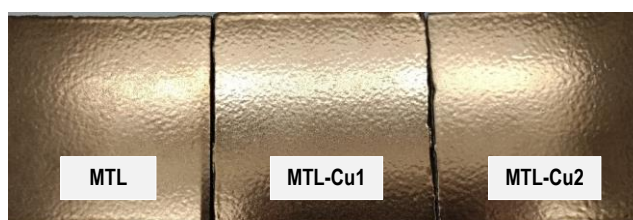


Figura 80. Comparativa de los vidriados obtenidos a 1200 °C.

Fritas cerámicas

La viabilidad de uso de las materias primas secundarias en el desarrollo de fritas cerámicas se llevó a cabo únicamente con las muestras de ZnO obtenidas, ya que el CuO no se utiliza habitualmente en la fabricación de este tipo de productos.

Para llevar a cabo el estudio se seleccionó una composición de frita para la obtención de esmaltes para el recubrimiento de soportes de revestimiento (azulejo) que da lugar a vidriados opacos, blancos y brillantes. Se prepararon tres fritas, una de ellas de referencia (FO), empleando un ZnO comercial, y otras dos en las que este ZnO comercial se reemplazó, en cada caso, por uno de los ZnO recuperados de mayor pureza, M-8 y ZnO-A3, obteniéndose las fritas FO-Z1 y FO-Z2 respectivamente. Con cada una de las fritas se obtuvo un esmalte que se aplicó sobre soporte de revestimiento, con y sin engobe, y se coció a diferentes temperaturas máximas. Tras la caracterización de los vidriados resultantes se concluyó que era viable el empleo de los ZnO procedentes de corrientes residuales en la obtención de fritas cerámicas, siempre que presenten una pureza elevada.

Tabla 20. Propiedades estéticas de los vidriados obtenidos a 1100°C.

Referencia	L*	a*	b*	lb	la	Brillo (20°)	ΔE^*
FO (Comercial)	95,0	-0,30	2,17	77,7	3,9	95	--
FO-Z1 (M-8)	94,2	-0,12	2,23	76,1	4,2	94	0,8
FO-Z2 (ZnO-A3)	93,7	-0,38	2,56	73,7	4,8	94	1,3

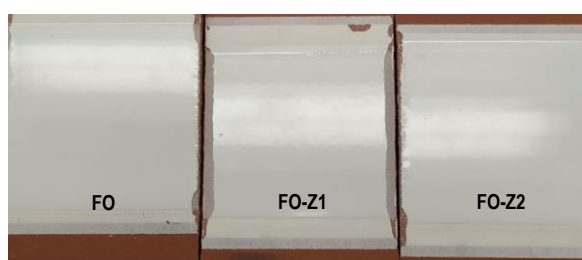


Figura 81. Comparativa de los vidriados obtenidos a 1100 °C.

Pigmentos cerámicos

El trabajo realizado consistió en la formulación de pigmentos utilizando las materias primas secundarias de ZnO y CuO obtenidas en el PT3. Los pigmentos desarrollados se caracterizaron por difracción de rayos X y, posteriormente, se evaluó su capacidad colorante mediante su incorporación a una composición de esmalte o tinta, según el caso. Los resultados obtenidos se compararon con los correspondientes al pigmento obtenido en las mismas condiciones a partir de los óxidos de zinc y cobre comerciales.

Pigmentos cerámicos que contienen cinc

Se seleccionó un pigmento de estructura espinela marrón de hierro, cromo y cinc $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, con un contenido en ZnO de aproximadamente el 40% en peso. El aspecto de los pigmentos obtenidos con el ZnO comercial (ME) y con dos de las muestras de ZnO procedentes de corrientes residuales (ME-Z1, obtenido con la muestra M-8, y ME-Z2, obtenido con la muestra ZnO-A3) se muestra en la Figura 82. Su caracterización por DRX indicó que la cantidad de espinela formada era menor al emplear las materias primas secundarias.



Figura 82. Aspecto de los pigmentos obtenidos.

Los pigmentos elaborados se utilizaron en la formulación de esmaltes marrones de porcelánico con acabado mate, introduciéndolos en un 2% en peso a la composición del esmalte. Los vidriados obtenidos se caracterizaron mediante la determinación del color y el brillo. Los resultados obtenidos permitieron concluir que las muestras de ZnO procedentes de las corrientes residuales pueden utilizarse como materias primas para la fabricación de pigmentos cerámicos, aunque deberían realizarse pequeños ajustes en el procesado de los pigmentos y/o su composición para minimizar las variaciones de color respecto a la composición de referencia (con ZnO comercial)

Tabla 21. Propiedades estéticas de los vidriados obtenidos a 1180 °C.

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (60°)	ΔE^*
ME (Comercial)	46,4	16,2	14,7	27	--
ME-Z1 (M-8)	45,2	16,9	15,9	26	1,8
ME-Z2 (ZnO-A3)	46,7	17,7	17,3	25	3,0



Figura 83. Aspecto de los vidriados obtenidos a 1180 °C.

Pigmentos cerámicos que contienen cobre

En este caso se desarrollaron pigmentos negros de espinela de cobre y cromo, CuCr_2O_4 , los cuales presentan una temperatura límite de empleo de 1000 °C, por lo que su uso se limita a procesos de bicocción. En concreto, se sintetizaron pigmentos con aproximadamente un 35 % en peso de CuO que se destinaron a la fabricación de tintas para la decoración de baldosas esmaltadas mediante serigrafía. Se prepararon dos pigmentos empleando dos de las muestras de CuO procedentes de corrientes residuales, en concreto la muestra CuO-1 (pigmento NE-Cu1) y la muestra CuO-AM1 (pigmento EN-Cu2). Cada pigmento se utilizó en la preparación de una tinta serigráfica que se aplicó sobre una baldosa esmaltada, se coció y se caracterizó mediante la determinación de sus

propiedades estéticas. Los resultados obtenidos se compararon con los correspondientes al pigmento formulado con un CuO comercial.

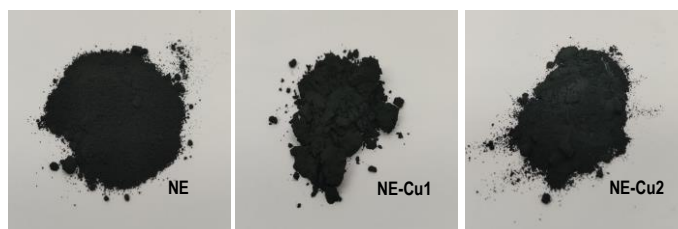


Figura 84. Aspecto de los pigmentos obtenidos.

Tabla 22. Propiedades estéticas de los vidriados obtenidos a 860 °C.

Referencia	L*	a*	b*	Brillo (60°)	ΔE^*
NE (Comercial)	30,6	-0,37	-0,76	91	--
NE-Cu1 (CuO-1)	30,3	-0,63	-0,23	72	0,7
NE-Cu2 (CuO-AM1)	31,5	-0,67	-0,40	69	1,0

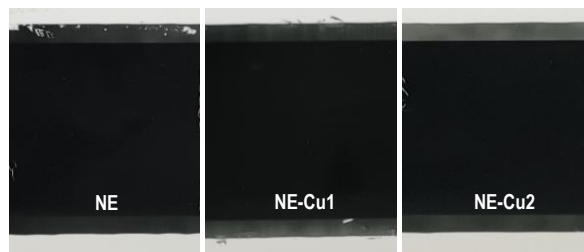


Figura 85. Aspecto de los vidriados obtenidos a 860 °C.

6 PT5. MARCADO AMBIENTAL DE PRODUCTO.

6.1 Tarea 5.1. Definición de marcados ambientales aplicables.

En esta tarea se ha trabajado en la identificación de todos los marcados ambientales aplicables a los demostradores seleccionados en el proyecto y por último la definición del marcado que más se ajuste tras este estado del arte.

A modo de resumen, hay que comentar que los marcados ambientales que podemos encontrar en la actualidad se diferencian en dos grupos según transmitan información ambiental o no al usuario. En este proyecto nos hemos centrado en la elección del marcado ambiental de producto.

Este breve esquema muestra las numerosas herramientas de comunicación ambiental y como pueden agruparse en tres grandes bloques:

- Comunicación del comportamiento ambiental de la empresa u organización.
- **Comunicación del comportamiento de los productos.**
- Certificados de construcción sostenible.

Entre las diferentes herramientas de comunicación ambiental descritas anteriormente, las aplicables al proyecto “EcoMARSI” y que mejor se pueden adaptar a los requerimientos de este se ha determinado que son los sistemas voluntarios de comunicación del comportamiento ambiental de los productos, concretamente aquellos descritos en la serie de normas ISO 14020-24.

Según la norma ISO 14020, las etiquetas y declaraciones ambientales brindan información acerca de un producto en cuanto a su carácter ambiental general, a un aspecto ambiental específico, o a una serie de tales aspectos. Los compradores, tanto actuales como potenciales, pueden utilizar esta información para escoger los productos o servicios que desean a partir de consideraciones ambientales y de otro tipo.

Siguiendo con la norma ISO 14020, se pueden distinguir tres grandes bloques de ecoetiquetas: las ecoetiquetas tipo I, las ecoetiquetas tipo II, las ecoetiquetas tipo III.

Tras analizar las numerosas posibilidades de las autodeclaraciones ambientales, una etiqueta tipo II es la elegida, esta consiste en una autodeclaración del fabricante del producto sobre alguna característica ambiental del mismo. La característica que mejor se adapta a la ecoetiqueta Tipo II de “EcoMARSI” es la del CONTENIDO EN RECICLADO.

Estas ecoetiquetas deben cumplir con los requisitos específicos de la norma ISO 14021. La utilización de símbolos es opcional, pero para el contenido en reciclado la norma sólo admite como viable el símbolo del bucle de Moebius que se ha utilizado para la autodeclaración de “EcoMARSI”.



Figura 86. Ejemplos autodeclaraciones EcoMARSÍ.

7 PT6. TRANSFERENCIA Y PROMOCIÓN DE RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN.

7.1 Tarea 6.1. Transferencia de resultados.

En esta tarea se han realizado acciones encaminadas a promover y transferir los resultados del proyecto a las empresas de la Comunidad Valenciana. Para ello, se han realizado las actividades descritas en el apartado 12 de esta memoria de justificación, así como en el entregable E6.1. Para establecer la estrategia de transferencia y promoción de resultados más adecuada, se han considerado aspectos tales como:

- DAFO del mercado potencial.
- Tabla de resultados y usos.
- Modelos para futura explotación
 - Necesidad de mercado
 - Avance del proyecto en cubrir las necesidades
 - Cadena de valor para implementar resultados
- Eventos y medios de difusión más adecuados para la transferencia y promoción de resultados.
- Líneas de I+D para próximos desarrollos

8 PT7. DIFUSIÓN.

8.1 Tarea 7.1. Difusión del proyecto y sus resultados.

En esta tarea, los 3 centros participantes (AIDIMME, AIJU e ITC-AICE) han llevado a cabo diferentes acciones de difusión de los resultados más relevantes obtenidos a lo largo de la anualidad del proyecto. Para ello, se han realizado las actividades descritas en el apartado 11 de esta memoria de justificación, así como en el entregable E7.1. En esta tarea se ha preparado un segundo entregable (E7.2) que recoge los resultados publicables del proyecto para su difusión.