

BIO-CARBONATO CÁLCICO PROCEDENTE DE LA CÁSCARA DEL HUEVO: NUEVA MATERIA PRIMA PARA LA INDUSTRIA CERÁMICA

**M.F. QUEREDA VÁZQUEZ ^{(1)*}, M.J. VICENTE ⁽¹⁾, M. SORIANO ⁽¹⁾, M.R. PÉREZ ⁽¹⁾,
N. GONZÁLEZ ⁽¹⁾, A. PERIS ⁽²⁾, A. BALDONADO ⁽²⁾**

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

⁽²⁾ EUROATOMIZADO, S.A., Onda, Castellón, España

1. RESUMEN

Se estima que en Europa se generan alrededor de 150.000 toneladas de cáscaras de huevo cuyo destino son los vertederos. A menudo producen problemas, como malos olores o crecimiento de bio-organismos que suscitan quejas o denuncias. En el caso de España los costes de transporte de estos residuos a los vertederos y de depósito oscilan entre 25 y 200 € por tonelada, lo cual supone en el caso de empresas ovoproductoras de tamaño medio un coste de entre 50 y 100.000 € al año.

En concordancia con los principios de la Economía Circular, el objetivo del proyecto LIFE EGGHELLENCE es demostrar la viabilidad técnica del uso del bio-carbonato cálcico obtenido a partir de la cáscara de huevo como materia prima secundaria en la fabricación de azulejos. Para ello se han formulado y caracterizado composiciones de azulejo en las cuales se ha introducido el bio-carbonato cálcico en sustitución parcial del carbonato cálcico mineral. Estas composiciones se han preparado inicialmente a escala de laboratorio, posteriormente a escala piloto y finalmente se han realizado pruebas industriales. Los resultados obtenidos permiten concluir que resulta técnicamente viable introducir hasta un 5% de bio-carbonato cálcico en sustitución parcial del carbonato cálcico mineral en este tipo de composiciones.

Por otro lado, en el marco del proyecto OVOVAL se está estudiando la viabilidad de empleo del bio-carbonato cálcico en la formulación de fritas cerámicas, en sustitución del carbonato cálcico mineral. Los resultados obtenidos hasta el momento indican la adecuada procesabilidad de las composiciones formuladas con el bio-carbonato, así como la obtención, a partir de las mismas, de vidriados con propiedades similares a los obtenidos al utilizar carbonato cálcico mineral para aportar CaO a la composición.

2. INTRODUCCIÓN

En diciembre de 2015 se publicó el Plan de Acción para una economía circular en Europa con una serie de medidas, sobre las que la Comisión Europea estimaba necesario actuar en los siguientes 5 años para avanzar en la transición hacia la economía circular en la UE. A pesar de este enfoque de la UE, en 2020 solo se recicló el 39,2% de los residuos y el 32,2% se llevó a vertederos.

Continuando con los esfuerzos iniciados en 2015, la Comisión Europea ha adoptado recientemente un nuevo Plan de Acción sobre la Economía Circular, que constituye uno de los principales elementos incluidos en el Pacto Verde Europeo (European Green Deal), el nuevo programa de Europa para el crecimiento sostenible [1].

En España, la Estrategia Española de Economía Circular (EEEC) [2] se alinea con los objetivos de los dos planes de acción de economía circular de la Unión Europea previamente mencionados además de con la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible [3]. La EEEEC identifica seis sectores prioritarios de actividad en los que incorporar este reto para una España circular: sector de la construcción, agroalimentario, pesquero y forestal, industrial, bienes de consumo, turismo y textil y confección.

Dentro de este enfoque, este trabajo pretende explorar estrategias de valorización de un residuo de la industria alimentaria, la cáscara del huevo procedente tanto de las empresas ovoproductoras como de las granjas avícolas, en la fabricación de baldosas cerámicas, uniendo así dos de los sectores prioritarios: el alimentario y el de la construcción.

Se estima que en Europa se generan alrededor de 150.000 toneladas de cáscaras de huevo cuyo destino son los vertederos [4][5]. A menudo producen problemas, como malos olores o crecimiento de bio-organismos que suscitan quejas o denuncias. En el caso de España, esta cantidad asciende a aproximadamente 16000 toneladas y los costes de transporte de estos residuos a los vertederos y de depósito oscilan entre 25 y 200 € por tonelada.

Las cáscaras de huevo están compuestas mayoritariamente por carbonato cálcico (95% del peso de la cáscara), carbonato de magnesio (1%), fosfato de calcio (1%) y agua [5]. Por lo tanto, una vez separada la membrana, pueden convertirse en una fuente alternativa de carbonato cálcico.

En concordancia con los principios de la Economía Circular, el objetivo del proyecto LIFE EGGSHELLENCE [4] es demostrar la viabilidad técnica del uso del bio-carbonato cálcico obtenido a partir de la cáscara de huevo como materia prima secundaria en la fabricación de azulejos. La viabilidad de esta solución nace del hecho del gran consumo de carbonato cálcico de las empresas fabricantes de polvos atomizados y baldosas cerámicas como consecuencia de que los soportes de azulejo de cocción blanca contienen entre el 10 y el 15 % en peso de carbonato cálcico, junto con arcillas y arenas [6].

En la fabricación de fritas cerámicas el consumo de carbonato cálcico es también muy elevado. Por su papel como fundente y, en elevada proporción, matificante, el CaO es un óxido habitual en las composiciones de fritas cerámicas, pudiendo estar presente en proporciones muy variables (habitualmente entre el 5 y 25 %), dependiendo de las propiedades requeridas al esmalte y del tipo de baldosa al que se destinen.

En este contexto, en el proyecto OVOVAL [7] se aborda la viabilidad de empleo del bio-carbonato cálcico en la formulación de fritas cerámicas como materia prima secundaria para aportar CaO a las composiciones, en sustitución del carbonato cálcico mineral.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En primer lugar, se ha procedido a caracterizar el bio-carbonato cálcico obtenido a partir de la cáscara del huevo mediante el proceso de separación diseñado en el proyecto LIFE EGGSHALLENGE [8]. Se ha determinado su composición química mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando materiales de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas y las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X. También se ha determinado el carbono total mediante un analizador de carbono modelo CS-200 de la firma LECO y el contenido en nitrógeno con un analizador elemental modelo TN-436 de la firma LECO. Finalmente se ha observado la microestructura del bio-carbonato, tanto en superficie como en sección transversal, empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB).

Este bio-carbonato se ha empleado en la fabricación de azulejos y fritas cerámicas en sustitución de carbonato cálcico mineral.

En el caso de los azulejos cerámicos, tras el estudio a escala de laboratorio y piloto se han realizado dos pruebas industriales en las que se han obtenido 20 toneladas de polvo atomizado en cada una con un 5% de bio-carbonato en sustitución parcial del carbonato cálcico mineral. En una de las pruebas el bio-carbonato se ha introducido con el tamaño de partícula que se obtiene tras el proceso de separación de la membrana (inferior a 2 mm) y en la otra prueba se ha introducido micronizado (mediante molino pendular, tamaño inferior a 63 μm). Los polvos atomizados con bio-carbonato así como el obtenido sin adición de bio-carbonato se han caracterizado determinando su comportamiento en el prensado (diagrama de compactación y resistencia mecánica en seco) y en la cocción (variación de la contracción lineal, densidad aparente y absorción de agua con la temperatura de cocción) además de las propiedades tras la cocción (resistencia mecánica a la flexión y expansión por humedad tras tratamiento en autoclave durante 5 horas con una presión de vapor de agua de 10,2 kg/cm²). Por otro lado, con los polvos atomizados se han fabricado 2000 m² de baldosas, las cuales se han caracterizado por un lado determinando las fases cristalinas presentes y observando su microestructura con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB). Por otro lado, se ha determinado su resistencia a la flexión (UNE-EN ISO 10545-4: 2019), absorción de agua (UNE-EN ISO 10545-3: 2018), resistencia al cuarteo (UNE-EN ISO 10545-11: 1997) y expansión por humedad (UNE-EN ISO 10545-10: 2022). Además, se ha analizado la composición de la corriente de gases evacuados por la chimenea de humos del horno en el que se han cocido las baldosas mediante FTIR (Fourier-Transform Infra-Red).

El estudio de viabilidad de uso del bio-carbonato en el desarrollo de fritas cerámicas se ha llevado a cabo a escala laboratorio. Para ello se ha seleccionado una composición de frita con un 18 % en peso de CaO que da lugar a vidriados mates y opacos. El trabajo realizado ha consistido en la obtención de una frita en la que el CaO se ha introducido utilizando el bio-carbonato micronizado, y se han realizado los ajustes necesarios en la proporción de otras materias primas empleadas hasta igualar la composición de una frita de referencia formulada con carbonato cálcico natural.

La obtención de las fritas se ha llevado a cabo por fusión de la mezcla de materias primas en un horno eléctrico hasta una temperatura máxima de 1500 °C y el posterior vertido del fundido sobre agua fría. Ambas fritas se han caracterizado mediante la determinación de su comportamiento térmico utilizando un microscopio de calefacción MISURA, sometiéndolas a un ciclo de calentamiento con una velocidad de 25°C/min.

Posteriormente, las fritas se han utilizado en el desarrollo de esmaltes para la fabricación de baldosas de gres porcelánico. Con la finalidad de poder apreciar mejor la influencia de la materia prima utilizada para aportar el CaO en la procesabilidad de las composiciones y en las características de los vidriados obtenidos, se han preparado esmaltes en los que el 92 % de la composición correspondía a la frita en estudio. Ambos esmaltes se han aplicado sobre el soporte crudo de gres porcelánico engobado utilizando un aplicador con una abertura de 400 µm aproximadamente y se han cocido a diferentes temperaturas máximas (1180, 1200 y 1220 °C). Las coordenadas cromáticas de las piezas esmaltadas y cocidas se han determinado mediante un espectrofotómetro, empleando un iluminante D65 y un observador CIE 10°. Además, se ha determinado su brillo utilizando un reflectómetro y realizando las medidas con un ángulo de 85°. Finalmente, se ha evaluado el comportamiento dilatométrico de los esmaltes, empleando para ello un dilatómetro absoluto Netzsch, modelo 402-Expedis y sometiéndolos a un ciclo térmico con un calentamiento a 5°C/min.

4. CARACTERIZACIÓN DEL BIO-CARBONATO

A continuación (Tabla 1) se muestra la composición química y los contenidos de C y N del bio-carbonato cálcico obtenido a partir del proceso de separación desarrollado en el proyecto LIFE EGGSHALLENGE [8]. A partir de este análisis se han calculado los porcentajes de la fase mayoritaria, CaCO_3 , obteniéndose un 94% y de las dos minoritarias, MgCO_3 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 1,3 y 0,7% respectivamente, lo cual está de acuerdo con la bibliografía [5]. A partir de estos porcentajes puede establecerse que la fracción orgánica remanente es del 4%. Este mismo porcentaje puede obtenerse si se descuenta la pérdida por calcinación asociada a los carbonatos de calcio y magnesio a la pérdida total del bio-carbonato. Finalmente, a partir del dato de C total del bio-carbonato, descontando el C asociado a los carbonatos de calcio y magnesio, obtenemos un contenido de C orgánico del 1,1%. Este C orgánico es el que puede provocar problemas de corazón negro en los azulejos fabricados con el bio-carbonato. Debe indicarse, no obstante, que este contenido, una vez introducido el bio-carbonato en la composición cerámica en un porcentaje del 5%, únicamente incrementará el contenido de C orgánico de la composición en un 0,05%. Este incremento se considera asumible si se tiene en cuenta que las composiciones de azulejo presentan contenidos de carbono orgánico comprendidos entre 0,10 y 0,20%. Es importante destacar que tanto la composición química como los contenidos de N y de C no varían de un lote a otro, lo cual demuestra por un lado la constancia de composición de las cáscaras del huevo y por otro lado, la del sistema de separación desarrollado. En efecto, el residuo original, previamente a la separación de la membrana contiene un 1,2% de N y un 14,8% de C, siendo también estos contenidos constantes de un lote a otro. Todo ello resulta de vital importancia para la implantación de un proceso de simbiosis industrial entre las empresas ovoproductoras y las empresas cerámicas, ya que asegura la constancia de características del subproducto a valorizar.

Composición química	Bio-carbonato
CaO (%)	53,0
MgO (%)	0,61
Fe ₂ O ₃ (%)	0,01
Na ₂ O (%)	0,13
K ₂ O (%)	0,06
P ₂ O ₅ (%)	0,31
Pérdida por calcinación a 1000°C (%)	45,58
C (%)	12,6
N (%)	0,42

Tabla 1. Composición química del bio-carbonato.

Como complemento a las determinaciones químicas, en la Figura 1 se muestran los resultados de la identificación de las estructuras cristalinas, en los que únicamente se ha identificado la fase mayoritaria, la calcita (carbonato cálcico). La no identificación del carbonato de magnesio ni del fosfato de calcio se debe a su pequeño porcentaje, inferior al límite de detección de la técnica de difracción de rayos X (2-3% dependiendo de la fase).

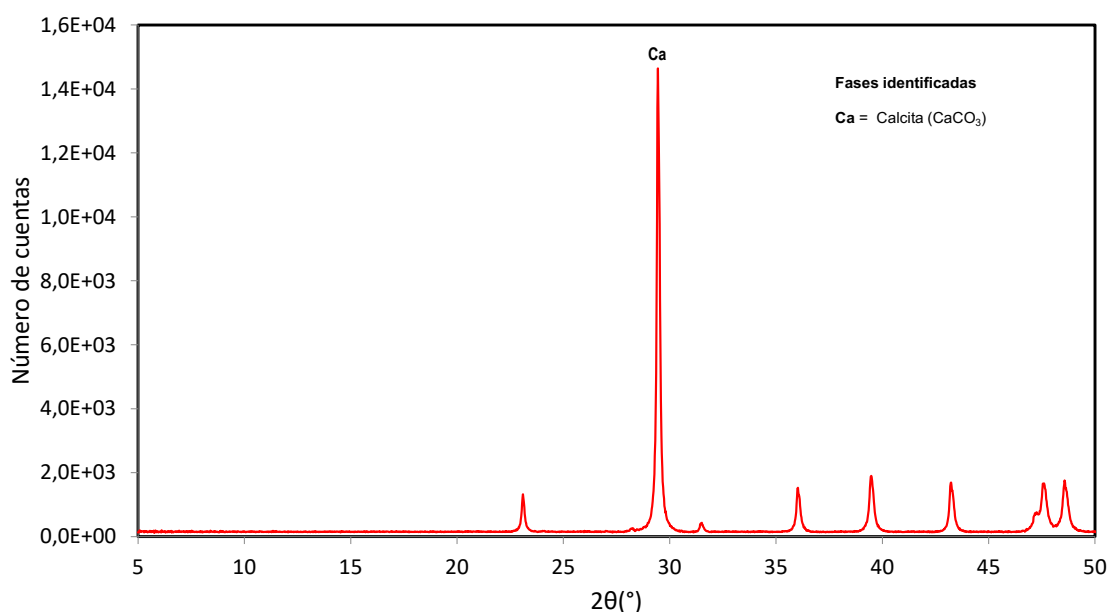


Figura 1. Difractograma (zona ampliada desde $2\theta = 5^\circ$ hasta $2\theta = 50^\circ$) del bio-carbonato cálcico.

En cuanto a la microestructura del bio-carbonato, en las siguientes imágenes de la Figura 2 se muestra el aspecto de partículas obtenidas en el proceso de separación así como de partículas previamente al proceso de separación. Así, en las imágenes a) y b) de la Figura 1 se observa claramente la membrana adherida a las columnas de bio-carbonato en partículas del residuo original y en las imágenes c) y d) se muestra como la membrana es eliminada prácticamente en su totalidad en el proceso de separación.

Estas imágenes permiten concluir que la fracción orgánica residual no se encuentra en forma de membrana sino que debe formar parte de las columnas de bio-carbonato. Este bio-carbonato presenta como fase cristalina mayoritaria calcita.

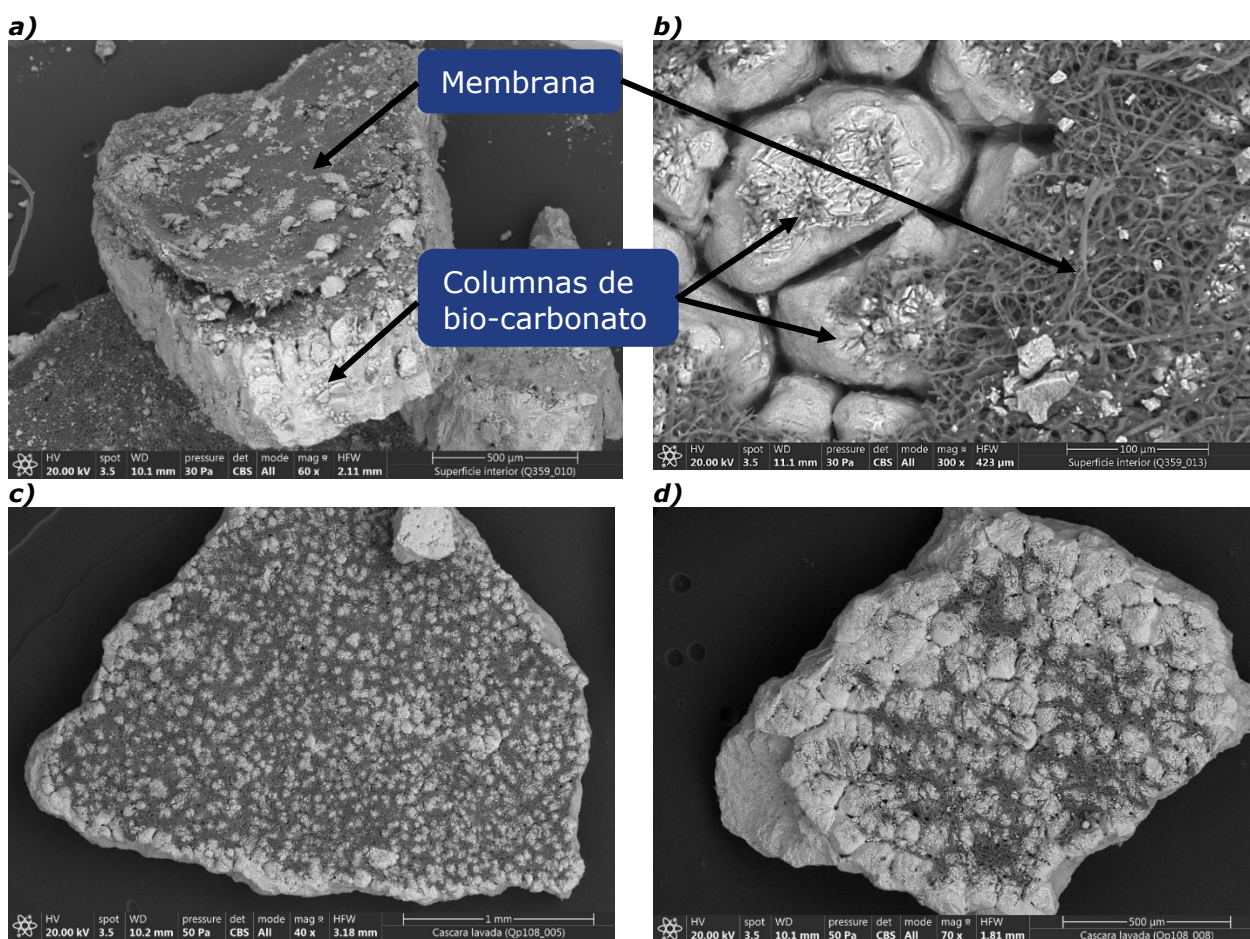


Figura 2. Microestructura de diferentes partículas de bio-carbonato: a) partícula con membrana, previamente al proceso de separación, b) detalle de la superficie de una partícula con membrana, c)-d) superficie de partículas de bio-carbonato tras el proceso de separación.

5. VIABILIDAD DE EMPLEO DEL BIO-CARBONATO EN AZULEJOS CERÁMICOS

El desarrollo de composiciones se ha realizado inicialmente a escala de laboratorio, posteriormente a escala piloto y finalmente a escala industrial. En las pruebas de laboratorio el bio-carbonato se ha introducido en sustitución total del carbonato mineral (Tabla 2) y se ha comprobado que las composiciones que incorporan bio-carbonato requieren contenidos ligeramente superiores de desfloculante (Figura 3 y Tabla 3) además de una pequeña disminución del contenido en sólidos.

Materias primas	C-STD	C-CM
Mezcla de arcillas	55	55
Mezcla de desgrasantes	30	30
Carbonato cálcico	14	-
Bio-carbonato micronizado	-	14

Tabla 2. Composiciones formuladas (% en peso).

Propiedad	C-STD	C-CM	
Contenido en sólidos (%)	72,0	71,9	70,8
Contenido en desfloculante (%)	0,42	0,60	0,56
Viscosidad mínima (cP)	613	1015	563

Tabla 3. Comportamiento en la desfloculación.

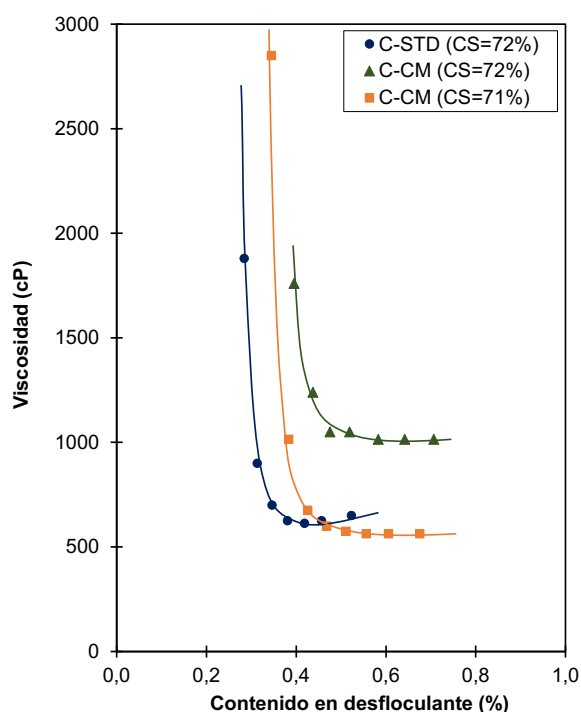


Figura 3. Curvas de desfloculación.

En lo que respecta a las pruebas industriales, las composiciones ensayadas y los resultados de la caracterización de los polvos atomizados se muestran a continuación. A partir de estos resultados puede concluirse que la sustitución parcial de carbonato cálcico mineral por bio-carbonato micronizado no produce cambios significativos en el comportamiento del atomizado en el proceso salvo un ligero aumento de la presión de prensado requerida para alcanzar una misma compactación. Esto resulta lógico si se tiene en cuenta que el carbonato mineral también se encuentra micronizado y que únicamente se ha sustituido una tercera parte del mismo. En cuanto al bio-carbonato no micronizado, se aprecia un nuevo incremento de la presión de prensado, también de baja magnitud, y un incremento de la expansión por humedad, el cual podría deberse a que la formación de fases cristalinas cálcicas a partir del CaO procedente de la descomposición de los carbonatos y los silicoaluminatos procedentes de la deshidroxilación de las arcillas se ve retrasada por el mayor tamaño de las partículas de bio-carbonato. En efecto, el bio-carbonato introducido en la composición C-2L presentaba un tamaño inferior a 2 mm, el cual se reduce en parte durante la molienda de la composición, pero muy posiblemente sin alcanzar los tamaños del carbonato mineral y del bio-carbonato micronizado. Prueba de ello es el contenido de carbonatos de la fracción de tamaños superior a 100 μm, prácticamente inexistente en los atomizados STD y C-1L y apreciable en el atomizado C-2L.

Materias primas	STD	C-1L	C-2L
Mezcla de arcillas	55	55	55
Mezcla de desgrasantes	30	30	30
Carbonato cálcico	14	9	9
Bio-carbonato micronizado	-	5	-
Bio-carbonato < 2 mm	-	-	5

Tabla 4. Composiciones empleadas en las pruebas industriales (% en peso).

Propiedad	STD	C-1L	C-2L
Contenido de carbonatos (%)	13	13	13
Contenido de carbonatos del residuo sobre tamiz de 100 μm (%)	1,2	1,9	8,2
Humedad (%)	6,0	6,0	6,0
Presión (kg/cm^2)	275	305	315
Densidad aparente en seco (g/cm^3)	1,927	1,926	1,927
Resistencia mecánica en seco (kg/cm^2)	34	34	33
Contracción lineal a 1140°C (%)	0,4	0,3	0,4
Densidad aparente a 1140°C (g/cm^3)	1,762	1,758	1,768
Absorción de agua a 1140°C (%)	18,6	17,8	17,5
Expansión por humedad a 1140°C (‰)	0,80	0,80	0,90

Tabla 5. Comportamiento en el prensado y en la cocción.

Con estos polvos atomizados se han fabricado aproximadamente 1000 m² de baldosas de azulejo de 30x90 cm, no observándose cambios en el tamaño de las baldosas ni defectos en la superficie vidriada. Por el contrario, fue necesario modificar ligeramente el enfriamiento del horno (especialmente en el caso de la composición con bio-carbonato no micronizado) para que la curvatura de las piezas a la salida del horno no cambiara respecto a la composición STD.

Desde un punto de vista ambiental se han apreciado algunos cambios en los compuestos presentes en los gases evacuados por la chimenea del horno, Tabla 6. En esta tabla únicamente se indican los compuestos gaseosos en los que se han observado cambios entre la cocción de la composición STD y la cocción de la composición con el bio-carbonato micronizado. Debido al pequeño porcentaje de N presente en el bio-carbonato se produce un incremento del contenido de todos los compuestos nitrogenados. Aun así, en el caso del valor obtenido de NO_x (que es el único compuesto nitrogenado para el que existe valor límite de emisión en autorizaciones ambientales integradas de la Comunitat Valenciana), el resultado se encuentra muy por debajo del valor límite (250 mg/Nm³). También se aprecia un pequeño incremento de los compuestos orgánicos volátiles totales, aunque de nuevo el aumento es prácticamente insignificante en comparación con el valor límite (50 mg/Nm³).

Parámetro	Unidades	STD	C-1L
N ₂ O	mg/Nm ³	2	5
NO	mg/Nm ³	26	39
NO ₂	mg/Nm ³	20	12
NH ₃	mg/Nm ³	1	10
NO _x	mg/Nm ³	60	71
COVT	mg/Nm ³	4	8

Tabla 6. Composición de la corriente de gases durante la cocción de las composiciones STD y C-1L. Valores en base seca y referenciados al 18% de O₂.

La microestructura de las piezas cocidas es la habitual de los soportes de azulejo, Figura 4, apreciándose una elevada porosidad (zonas oscuras) así como abundantes cristales aciculares de anortita (fase determinada mediante DRX) que se forman alrededor de los poros. Esto resulta lógico ya que la porosidad corresponde mayoritariamente a la descomposición de las partículas de carbonato cálcico (tanto del mineral como del proveniente de la cáscara del huevo), por lo que la zona alrededor de la porosidad creada es rica en calcio y ello favorece la formación de anortita a partir de la reacción entre el CaO y los silicoaluminatos provenientes de la deshidroxilación del mineral arcilloso [9].

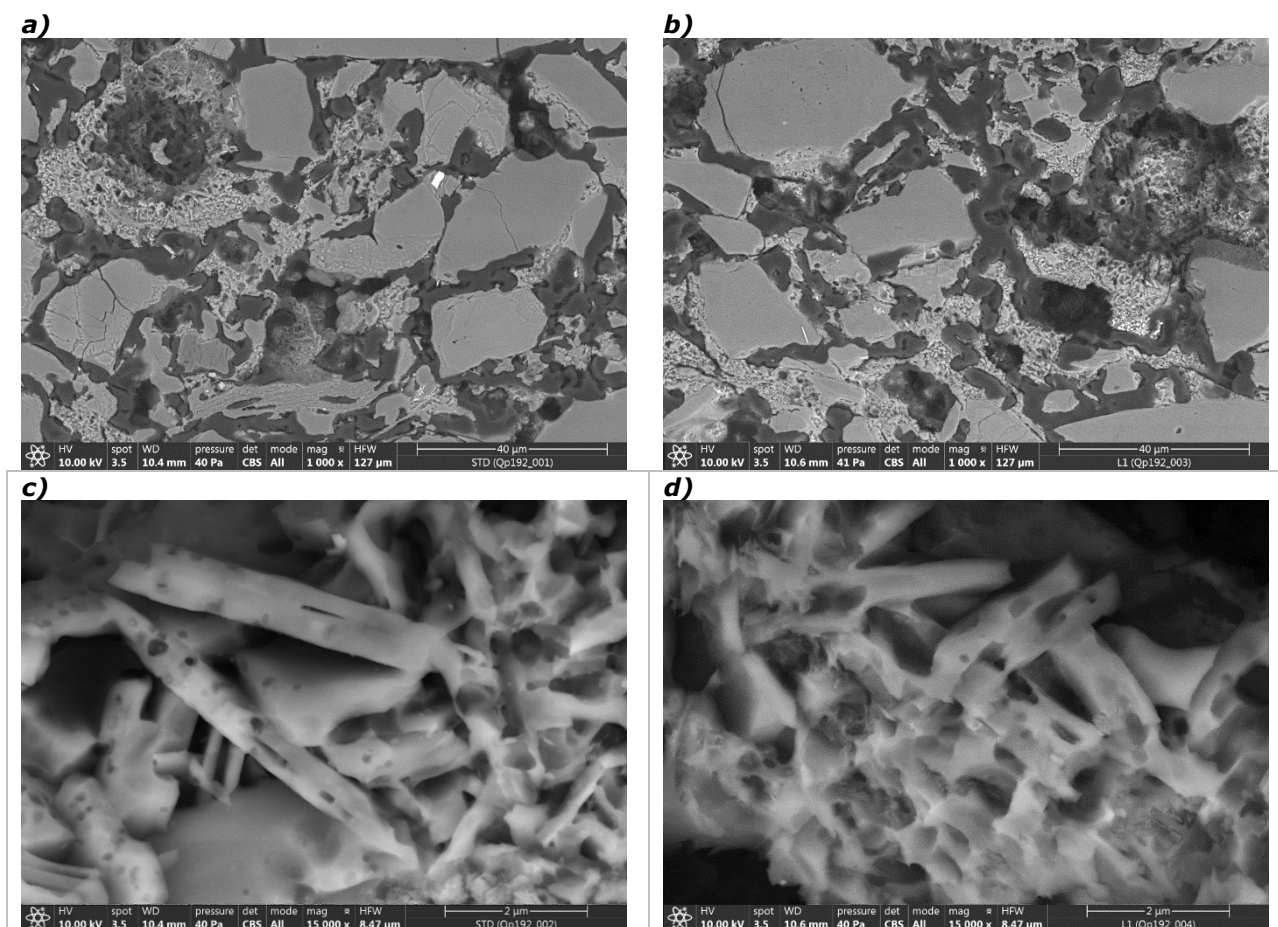


Figura 4. Micrografías MEB de las muestras STD (a y c) y C-1L (b y d).

En la Figura 5 se muestra una de las baldosas obtenidas con el polvo atomizado que contiene un 5% de bio-carbonato y en la Tabla 7 se muestran los resultados de la determinación de la resistencia a la flexión, absorción de agua, resistencia al cuarteo y expansión por humedad. Los resultados obtenidos permiten concluir que resulta técnicamente viable el empleo del bio-carbonato cálcico en composiciones de azulejos cerámicos en sustitución parcial del carbonato mineral.



Figura 5. Baldosa de azulejo obtenida industrialmente con la composición con un 5% de bio-carbonato.

Propiedad	STD	C-1L	C-2L	Requisitos
Absorción de agua	E=17,4% min 17,4%	E=18,6% min 18,5%	E=17,5% min 17,4%	E>10% mín 9%
Resistencia a la flexión	$e \geq 7,5$ mm	$e \geq 7,5$ mm	$e \geq 7,5$ mm	$e \geq 7,5$ mm
Fuerza de rotura	1460N	1350N	1340N	≥ 600 N
Resistencia a la flexión	Media = 23 N/mm ² Mín = 21 N/mm ²	Media = 23 N/mm ² Mín = 22 N/mm ²	Media = 23 N/mm ² Mín = 22 N/mm ²	Media ≥ 12 N/mm ²
Expansión por humedad	0,1 mm/m	0,1 mm/m	0,1 mm/m	Valor declarado
Resistencia al cuarteo	Resistente	Resistente	Resistente	Exigido
Resistencia al cuarteo (2 ciclos adicionales)	Resistente	Resistente	Resistente	-----

Tabla 7. Propiedades de las baldosas.

6. VIABILIDAD DE EMPLEO DEL BIO-CARBONATO EN FRITAS CERÁMICAS

La fórmula de carga de las fritas ensayadas se incluye en la Tabla 8. Como se indica en dicha tabla, la frita M-BC se ha formulado empleando el bio-carbonato micronizado y se han realizado los ajustes necesarios en la proporción de otras materias primas empleadas hasta igualar la composición de la frita de referencia (frita M-C), formulada con carbonato cálcico natural.

La sustitución total del carbonato cálcico natural por bio-carbonato no produce cambios apreciables en el comportamiento en cocción de la frita obtenida (Figura 6), observándose únicamente un ligero aumento en sus temperaturas características (Tabla 9).

Estas diferencias se deban posiblemente a la diferencia de composición entre el bio-carbonato (Tabla 1) y el carbonato cálcico natural y su influencia en el comportamiento térmico de las fritas.

Materia prima	Frita M-C	Frita M-BC
Cuarzo	7,7,	7,5
Mezcla de feldespatos	54,6	54,5
Dolomita	11,4	10,8
Alúmina	5,8	5,7
Carbonato cálcico	20,5	-
Bio-carbonato	-	21,7

Tabla 8. Fórmula de carga de las fritas ensayadas (% en peso).

Temperatura característica (°C)	Frita M-C	Frita M-BC
Inicio de contracción (T _{IC})	780	785
Final de contracción (T _{FC})	890	900
Reblandecimiento (T _R)	1165	1175
Esfera (T _E)	-(*)	-(*)
Semiesfera (T _{1/2})	1195	1205
Fusión (T _F)	1215	1230

Tabla 9. Temperaturas características de las fritas (°C). (*) No se ha podido determinar

Con las fritas desarrolladas se prepararon los correspondientes esmaltes. Las coordenadas cromáticas y brillo de los vidriados obtenidos con cada uno de ellos se resumen en la Tabla 10. En dicha tabla se incluye también la diferencia de color (ΔE^*) determinada para cada temperatura entre un vidriado obtenido con bio-carbonato (de coordenadas cromáticas L^* , a^* , b^*) y el obtenido con el carbonato cálcico natural (de coordenadas cromáticas L_0^* , a_0^* , b_0^*), según la expresión:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

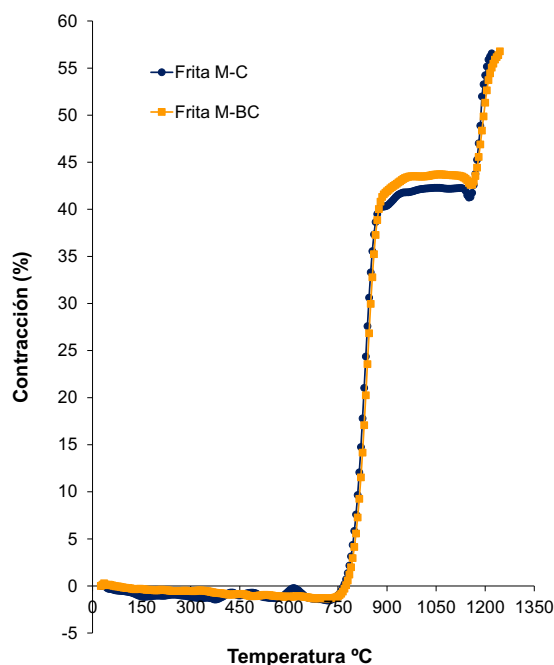


Figura 6. Curvas contracción-temperatura de las fritas.

La sustitución total del carbonato cálcico por bio-carbonato produce un ligero aumento de las coordenadas L* y b* de los vidriados y una disminución de la coordenada cromática a*. En ningún caso las diferencias son significativas, obteniéndose variaciones de color (ΔE^*) respecto a la composición de referencia inferiores a 0,5 para todas las temperaturas de cocción ensayadas. En cuanto al brillo, el empleo del bio-carbonato da lugar a vidriados de matidez ligeramente inferior, lo que podría estar relacionado con las pequeñas diferencias detectadas en el comportamiento en fusión de las fritas (Tabla 9 y Figura 6). No obstante, tampoco en este caso las diferencias son apreciables. En la Figura 7 se muestra de forma comparada el aspecto de los vidriados obtenidos con ambas composiciones.

Ref	T ^a (°C)	L*	a*	b*	Brillo (85°)	ΔE^*
M-C	1180	90,7	0,04	3,56	19	-
	1200	90,2	-0,27	3,37	25	-
	1220	90,1	-0,48	2,81	31	-
M-BC	1180	90,9	-0,03	3,80	15	0,4
	1200	90,4	-0,33	3,56	21	0,3
	1220	90,2	-0,53	3,11	29	0,3

Tabla 10. Coordenadas cromáticas, diferencias de color (ΔE^*) y brillo de los vidriados

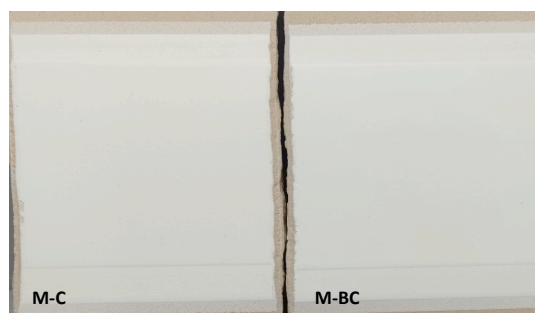


Figura 7. Aspecto de los vidriados obtenidos a 1200°C. Composición M-C (izquierda) y M-BC (derecha)

Por último, se ha evaluado la influencia del empleo del bio-carbonato en el comportamiento dilatométrico de los esmaltes. Los resultados obtenidos (Figura 8 y **Tabla 11**) indican que las modificaciones realizadas en la mezcla de materias primas utilizada para la obtención de las fritas no producen cambios significativos en la expansión térmica de los esmaltes formulados a partir de las mismas que pudiesen provocar la aparición de defectos asociados a una falta de acoplamiento con los soportes.

Coefficiente de dilatación	M-C	M-BC
$\alpha_{50-300} (^{\circ}\text{C}^{-1}) \times 10^7$	69	67
$\alpha_{300-500} (^{\circ}\text{C}^{-1}) \times 10^7$	80	78

Tabla 11. Coeficientes de dilatación de los esmaltes ensayados ($^{\circ}\text{C}^{-1}$).

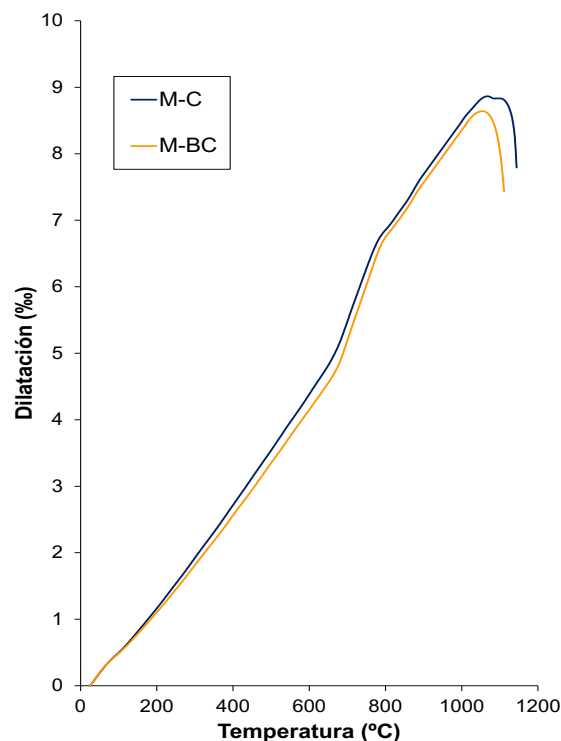


Figura 8. Comportamiento dilatométrico de los esmaltes.

7. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas en el estudio son las siguientes:

- El empleo del bio-carbonato cálcico en sustitución parcial del carbonato mineral en azulejos cerámicos resulta técnica y medioambientalmente viable en el porcentaje ensayado (5%) ya que los azulejos obtenidos no presentan defectos ni cambios significativos en sus propiedades.
- No obstante, se aprecian pequeños cambios en algunas variables de proceso (la presión de prensado y el ajuste del enfriamiento del horno) cuando el bio-carbonato se introduce micronizado (tamaño inferior a 100 μm). Cuando se emplea con el tamaño de partícula resultante del proceso de separación de la membrana implementado (< 1 mm), los cambios son ligeramente superiores.
- Se ha comprobado la viabilidad técnica de empleo del bio-carbonato micronizado en el desarrollo de fritas cerámicas sin producir cambios significativos en sus propiedades ni en las de los vidriados obtenidos a partir de las mismas. En base a estos resultados y dada la mayor porosidad de la cáscara de huevo respecto al carbonato cálcico natural, se plantea la posibilidad de utilizar bio-carbonato de mayor tamaño de partícula en el desarrollo de las fritas, abaratando de este modo el coste asociado a su obtención.
- Las dos estrategias de valorización estudiadas resultan técnicamente viables y pueden suponer un importante avance para el cambio de un modelo económico lineal a una economía circular tanto para el sector ovoproductor como para el cerámico.

8. AGRADECIMIENTOS

El proyecto LIFE EGGSELLENCE está financiado por el Programa LIFE 2014-2020 de Medio Ambiente y Acción por el Clima de la Unión Europea con referencia LIFE19 ENV/ES/000121 y cofinanciado por el IVACE.

El proyecto OVOVAL está financiado por la Agencia Valenciana de Innovación (AVI) con la cofinanciación de la Unión Europea a través del Programa Operativo del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es
- [2] <https://www.miteco.gob.es/gl/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/estrategia.html>
- [3] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/2015/09/la-asamblea-general-adopta-la-agenda-2030-para-el-desarrollo-sostenible/>
- [4] <http://www.lifeeqshellence.eu>.
- [5] Vilarinho, I., Fillipi, E. & Seabra, M., 2022. Bio-CaCO₃ from eggshell waste as raw material for eco-ceramic products. s.l., Materials 2022 - XX Congresso da Sociedade Portuguesa de Materiais, XI International Materials Symposium | II Iberian Congress on Materials Science and Technology, Materials Proceedings. <https://www.mdpi.com/2673-4605/8/1/58>
- [6] M.F. Quereda, A. Saburit, M. Vicent, E. Miguel, C. Giner, M-M. Lorente-Ayza, M. Soriano. Hacia una economía hipocarbónica en el sector cerámico: estrategias de economía circular. Qualicer 2022: XVII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico
- [7] <https://www.itc.uji.es/itc-aice-participa-en-el-proyecto-ovoal-liderado-por-inescop-para-convertir-los-huevos-rotos-en-materias-primas-renovables-para-el-calzado-y-la-ceramica/>
- [8] M.F. Quereda Vázquez, C. Segarra Ferrando; M. Soriano; M. Catalán; F. Vigil; A. Peris; A. Baldonado. LIFE EGGSHELLENCE: Simbiosis industrial entre las empresas ovoproductoras y las empresas cerámicas. En: ACTAS DEL X SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE RESIDUOS. "Hacia la circularidad y el residuo cero". Castelló de la Plana, 20, 21 y 22 de junio de 2023. X Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos (uji.es)
- [9] V. Bargues, F. Calomarde, A. Orenga, J. García-Ten, M.F. Quereda, A. Mezquita. Utilización de la wollastonita en la fabricación de azulejos. Qualicer 2010: XI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico.