



Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS EN MEZCLAS CON ARCILLA PARA LA OBTENCIÓN DE ÁRIDOS LIGEROS EXPANDIDOS

**PRESENTADA POR:
CARLOS JAVIER COBO CEACERO**

**DIRIGIDA POR:
M^a TERESA COTES PALOMINO
JOSÉ MANUEL MORENO MAROTO**

LINARES, 2023

“Siempre parece imposible hasta que se hace” Nelson Mandela

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores M^a Teresa Cotes Palomino y José Manuel Moreno Maroto, quienes me han guiado durante esta etapa plagada de altibajos con su apoyo y constantes ánimos. En especial, agradecer a Tere por su paciencia y ayuda desde mi llegada a Linares y hacer un poco de madre durante estos años. Agradecer a José Manuel por introducirme en este mundo de los áridos ligeros y transmitirme sus conocimientos sobre este campo.

Agradecer a los miembros del grupo de investigación TEP-222, en concreto a Manuel Uceda, Ana Belén López y especialmente a Carmen Martínez por su apoyo y hacer posible que durante estos años haya podido trabajar junto a ellos.

A Luisa Molina por su ayuda y disponibilidad para resolver cualquier tipo de problema que acontecía en el laboratorio.

A todos los coautores de los artículos de los que se compone esta tesis doctoral, en especial a José Manuel por su gran trabajo.

En definitiva, a todos aquellos que de alguna forma han colaborado en este trabajo.

Resumen

En este trabajo se han aplicado los principios de Economía Circular para la recuperación de residuos de origen orgánico, según la Directiva 2008/98/CE sobre residuos, que facilita y promueve la transformación hacia la "sociedad del reciclaje". Para ello, se han obtenido áridos ligeros artificiales (LWAs) a partir de mezclas compuestas de arcilla y residuos de naturaleza orgánica. Se han utilizado un total de nueve arcillas procedentes de España, Italia y Portugal, tradicionalmente utilizadas en el sector de los ladrillos y baldosas cerámicas del sur de Europa. Respecto a los residuos, se han empleado cinco residuos sólidos orgánicos (alperujo de aceituna, posos de café, cáscaras molidas de frutos secos, lodos de depuradora de papel moneda y polvo de corcho).

En primer lugar, se fabricaron áridos a partir de cada una de las arcillas, con el objetivo de conocer su aptitud para la obtención de LWAs, fijándose las condiciones de tratamiento térmico (tiempo de precalentamiento mínimo para que los pellets no estallen + 4 minutos de cocción a la temperatura máxima soportada por el material sin llegar a fundirse). En base al estudio anterior, se seleccionó la arcilla roja italiana por mostrar las mejores propiedades tecnológicas, estudiándose la relación entre los gases liberados durante el calentamiento y el proceso de expansión volumétrica. El siguiente paso, consistió en seleccionar tres arcillas españolas con nula o baja capacidad autoexpansiva y, por tanto, no adecuadas para la fabricación de LWAs en términos generales. Con ello se estudió el efecto generado por la incorporación de un residuo de origen orgánico (alperujo de aceituna) en distintas proporciones como agente inductor de la expansión. Se pudo comprobar como la adición de un 2.5% en peso de alperujo de aceituna era suficiente para generar porosidad y obtener LWAs a partir de arcillas no aptas para este fin. Una vez fijadas las condiciones de trabajo (tiempos de cocción y % de residuo orgánico), se volvieron a seleccionar tres arcillas (una arcilla española y dos arcillas portuguesas), investigándose el impacto de la adición de cuatro tipos de residuos orgánicos. La incorporación de los residuos en las mezclas ha supuesto mejoras sustanciales tanto desde el punto de vista operativo, disminuyendo la temperatura de trabajo, como desde el punto de vista tecnológico, favoreciendo la expansión volumétrica y el desarrollo de una estructura altamente porosa y ligera. Por último, se ha realizado un Análisis del Ciclo de Vida (LCA) de los distintos tipos de LWAs obtenidos. Para ello, se

ha utilizado el software SimaPro, el cual ha permitido evaluar el impacto ambiental asociado a la incorporación de residuos estudiados durante el proceso de fabricación. Los resultados de esta investigación muestran que, en línea con los preceptos de la Economía Circular, la recuperación de residuos orgánicos de diferente naturaleza puede tener cabida en la producción de LWAs respetuosos con el medio ambiente.

Summary

In this work, the principles of Circular Economy have been applied for the recovery of organic waste, according to Directive 2008/98/CE on waste, which facilitates and promotes the transformation towards the "recycling society". For this purpose, artificial lightweight aggregates (LWAs) have been obtained from mixtures composed of clay and organic waste. A total of nine clays from Spain, Italy and Portugal, traditionally used in the ceramic brick and tile sector in southern Europe, have been used. Five organic solid wastes were investigated (olive pomace, coffee grounds, ground nut shells, paper money sewage sludge and cork dust).

First, aggregates were manufactured from each of the clays, in order to determine their suitability for obtaining LWAs, setting the heat treatment conditions (minimum preheating time so that the pellets do not burst + 4 minutes of firing at the maximum temperature tolerated by the material without melting). Based on the above study, the Italian red clay was selected for exhibiting the best technological properties, and it was used to investigate how the amount of gases released during the firing process affects bloating. The next step was to select three Spanish clays that presented no or reduce bloating capacity and, therefore, they were not suitable for the manufacture of LWAs on their own. It was studied the effect generated by the incorporation of an organic waste (olive pomace) in different proportions as an expansion-inducing agent in these clays. The addition of 2.5% by weight of olive pomace was sufficient to generate porosity and obtain LWAs from clays that, a priori, were not suitable for this purpose. Once the working conditions (firing times and % of organic waste) were set, three clays were selected again (one Spanish clay and two Portuguese clays) and the impact of the addition of four types of organic waste was studied, whose incorporation in the mixtures has led

to substantial improvements both from the operational point of view, reducing the working temperature, and from a technological point of view, favoring volumetric expansion and the development of a highly porous and light structure. Finally, a Life Cycle Assessment (LCA) of the different types of LWAs obtained was carried out using SimaPro software to evaluate the environmental impact associated with the incorporation of organic waste during the manufacturing process. The results of this research show that, in line with the precepts of the Circular Economy, the recovery of organic waste of different nature can have a place in the production of environmentally friendly LWAs.

Índice de contenidos

Agradecimientos.....	i
Resumen	iii
Summary	iv
Índice de contenidos	vii
Índice de figuras	xv
Índice de tablas	xxi
Lista de abreviaturas y símbolos	xxv
Capítulo I.	1
Introducción.....	1
1. Introducción	3
1.1 Motivación general y alcance de este estudio	3
1.2 El sector del árido en España	9
1.3 Producción de áridos ligeros artificiales (LWAs)	12
2. Objetivos	17
3. Estructura de la tesis.....	18
Referencias.....	22
Capítulo II.	27
Evaluación operativa y tecnológica de arcillas del sur de Europa para la producción de áridos ligeros expandidos.....	27
Abstract	28
1. Introduction	¡Error! Marcador no definido.
2. Materials and methods.....	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Sampling and initial preparation of raw materials.....	¡Error! Marcador no definido.
2.2. Characterization of raw materials	¡Error! Marcador no definido.
2.3. Lightweight aggregate manufacturing	¡Error! Marcador no definido.
2.4. Characterization of the sintered aggregates.....	¡Error! Marcador no definido.
3. Results and dicussion	¡Error! Marcador no definido.
3.1. Suitability of clays for pelletizing	¡Error! Marcador no definido.

3.2. Prevention of pellet bursting	¡Error! Marcador no definido.
3.3. Firing temperature	¡Error! Marcador no definido.
3.4. Characteristics of the (lightweight) aggregates ...	¡Error! Marcador no definido.
3.4.1. Size and bloating	¡Error! Marcador no definido.
3.4.2. Mechanism of formation of the lightweight aggregate	¡Error! Marcador no definido.
3.4.3. Technological properties of the sintered aggregates	¡Error! Marcador no definido.
3.4.3.1. Color.....	¡Error! Marcador no definido.
3.4.3.2. Density	¡Error! Marcador no definido.
3.4.3.3. Porosity	¡Error! Marcador no definido.
3.4.4. Mechanical strength	¡Error! Marcador no definido.
3.5. General assessment of clay suitability for lightweight aggregate production.....	¡Error! Marcador no definido.
4. Conclusions	¡Error! Marcador no definido.
References	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo III.....	29
Estudio sobre el mecanismo de expansión en los áridos ligeros: demostrando que el proceso de expansión apenas requiere gas	29
Abstract	30
1. Introduction	¡Error! Marcador no definido.
2. Materials and methods.....	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Sampling and initial preparation of the clay.....	¡Error! Marcador no definido.
2.2. Characterization of the clay	¡Error! Marcador no definido.
2.3. Lightweight aggregate manufacturing.....	¡Error! Marcador no definido.
2.4. Study of the loss on ignition.....	¡Error! Marcador no definido.
2.5. Characterization of the sintered aggregates.....	¡Error! Marcador no definido.
3. Results and discussion	¡Error! Marcador no definido.
3.1. Characteristics of the clay	¡Error! Marcador no definido.

3.2. Study of the LOI and the volumetric changes.....	¡Error! Marcador no definido.
3.3. Phases observed during the bloating mechanism	¡Error! Marcador no definido.
3.4. Estimation of the minimum proportion of gas-generating components involved in lightweight aggregate bloating	¡Error! Marcador no definido.
3.5. Other aspects drawn from the results of this research	¡Error! Marcador no definido.
4. Conclusions	¡Error! Marcador no definido.
References	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo IV.....	31
Reciclaje de alperujo como componente clave en la sinterización de áridos ligeros	31
Abstract	32
1. Introduction	¡Error! Marcador no definido.
2. Materials and methods.....	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Sampling and initial preparation of raw materials	¡Error! Marcador no definido.
2.2. Characterization of raw materials	¡Error! Marcador no definido.
2.3. LWA manufacturing	¡Error! Marcador no definido.
2.4. Characterization of aggregates	¡Error! Marcador no definido.
3. Results and discussion.....	¡Error! Marcador no definido.
3.1. Plasticity and pelletizing	¡Error! Marcador no definido.
3.2. Effect of olive pomace addition on the firing temperature	¡Error! Marcador no definido.
3.3. Impact of the percentage of olive pomace on the technological properties of the aggregates.....	¡Error! Marcador no definido.
3.4. Study of the effect of firing temperature and time on a selected mixture ..	¡Error! Marcador no definido.
3.5 Leaching test	¡Error! Marcador no definido.
4. Conclusions	¡Error! Marcador no definido.
References	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo V.	33

Efecto de la adición de residuos orgánicos (polvo de corcho, cáscara de frutos secos, posos de café y lodos de papel) en arcillas para obtener áridos ligeros expandidos 33

Abstract 34

1. Introduction ¡Error! Marcador no definido.

2. Materials and methods..... ¡Error! Marcador no definido.

2.1. Sampling, preparation and characterization of raw materials; ¡Error! Marcador no definido.

2.2. Manufacture and characterization of the LWAs.. ¡Error! Marcador no definido.

3. Results and discussion ¡Error! Marcador no definido.

3.1 Workability of the mixtures for pelletizing ¡Error! Marcador no definido.

3.2 Effect of organic waste addition on the preheating time; ¡Error! Marcador no definido.

3.3 Change in firing temperature with the addition of the organic wastes ¡Error! Marcador no definido.

3.4. Impact of organic waste addition on the technological properties of the LWAs ¡Error! Marcador no definido.

3.5. Internal structure and role of the organic additive in the formation of the LWA..... ¡Error! Marcador no definido.

3.6. Leachate study..... ¡Error! Marcador no definido.

4. Conclusions ¡Error! Marcador no definido.

References ¡Error! Marcador no definido.

Capítulo VI..... 35

Evaluación comparativa del ciclo de vida de áridos ligeros fabricados a partir de residuos 35

Abstract 36

1. Introduction ¡Error! Marcador no definido.

2. Methodology..... ¡Error! Marcador no definido.

2.1. Manufacture of LWAs from Wastes ¡Error! Marcador no definido.

2.1.1. Raw Materials ¡Error! Marcador no definido.

2.1.2 Manufacture of LWAs ¡Error! Marcador no definido.

2.2 Life Cycle Assessment of Lightweight Aggregates Containing Different Wastes	¡Error! Marcador no definido.
2.2.1 Objective and Scope Definition	¡Error! Marcador no definido.
2.2.2 Life Cycle Inventory Assessment	¡Error! Marcador no definido.
2.2.3 Life Cycle Impact Assessment Methodology¡Error!	Marcador no definido.
2.2.4 Contribution and Influence Analysis.....	¡Error! Marcador no definido.
3. Results and discussion.....	¡Error! Marcador no definido.
3.1. Impact-oriented analysis of traditional lightweight aggregates¡Error!	Marcador no definido.
3.2. Impact-oriented analysis of lightweight aggregates added with wastes.....	¡Error! Marcador no definido.
3.3 Standardized Analysis of Traditional and Residue-Added Lightweight Aggregates	¡Error! Marcador no definido.
4. Conclusions	¡Error! Marcador no definido.
References	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo VII.....	37
Evaluación de los beneficios medioambientales asociados a la adición de alperujo de aceituna en la fabricación de áridos ligeros	37
Abstract	38
1. Introduction	¡Error! Marcador no definido.
2. Methodology	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Life Cycle Assessment of Lightweight Aggregates Containing Olive Pomace	¡Error! Marcador no definido.
2.1.1. Objective and Scope Definition	¡Error! Marcador no definido.
2.1.2. Systems Limits and Scenarios.....	¡Error! Marcador no definido.
2.1.3. Life Cycle Inventory Analysis	¡Error! Marcador no definido.
2.1.4. Life Cycle Impact Assessment Methodology¡Error!	Marcador no definido.
2.1.5. Contribution and Influence Analysis.....	¡Error! Marcador no definido.

3. Results and Discussion	¡Error! Marcador no definido.
3.1. Impact Analysis of Lightweight Aggregates Without Residue¡Error! Marcador no definido.	
3.2. Impact Analysis of Lightweight Aggregates Containing Olive Pomace ¡Error! Marcador no definido.	
3.3. Standardized Analysis of Aggregates without Residue and Lightweight Aggregates Containing Olive Pomace.....¡Error! Marcador no definido.	
4. Conclusions	¡Error! Marcador no definido.
References	¡Error! Marcador no definido.
Capítulo VIII.....	39
Resultados y Discusión.....	39
1. Evaluación operativa y tecnológica de arcillas del sur de Europa para la producción de áridos ligeros expandidos	41
2. Mecanismo de expansión del árido ligero	46
3. Optimización del uso de aditivos orgánicos (alperujo de aceituna) en la fabricación de áridos ligeros y beneficios ambientales asociados.....	49
4. Efecto de la adición de residuos orgánicos en la fabricación de áridos ligeros y beneficios ambientales.....	53
Referencias	57
Capítulo IX.....	59
Conclusiones.....	59
Conclusiones.....	61
Futuras líneas de investigación.....	63
Anexo 1.	65
Utilización de residuos de lodo de mármol en la fabricación de materiales respetuosos con el medio ambiente	65
Abstract	66
1. Introduction	¡Error! Marcador no definido.
2. Materials and methods.....	¡Error! Marcador no definido.

2.1. Sampling and initial preparation of the raw materials;	¡Error! Marcador no definido.
2.2. Characterization of the raw materials.....	¡Error! Marcador no definido.
2.3. Manufacturing of the bricks	¡Error! Marcador no definido.
2.4. Characterization of the bricks	¡Error! Marcador no definido.
2.5. Statistical analysis	¡Error! Marcador no definido.
3. Results and discussion.....	¡Error! Marcador no definido.
3.1 Raw material characteristics.....	¡Error! Marcador no definido.
3.1.1. Particle size distribution, plasticity, and mineralogy;	¡Error! Marcador no definido.
3.1.2. Carbon content and chemical composition ..	¡Error! Marcador no definido.
3.1.3. Analysis of the thermal behavior by DSC-TGA and dilatometry	¡Error! Marcador no definido.
3.2. Characterization of the bricks	¡Error! Marcador no definido.
3.3. Statistics and relationship between properties.....	¡Error! Marcador no definido.
3.4. Environmental implications	¡Error! Marcador no definido.
4. Conclusions	¡Error! Marcador no definido.
References	¡Error! Marcador no definido.
Anexo 2.....	67
Aplicación del Análisis de Ciclo de Vida en el estudio ambiental de ladrillos cerámicos sostenibles fabricados con alperujo	67
Abstract	68
1. Introduction	¡Error! Marcador no definido.
2. Methodology	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Definition of the Objective and Scope of the Study;	¡Error! Marcador no definido.
2.2. Life Cycle Inventory	¡Error! Marcador no definido.
2.3. Impact Assessment Methodology	¡Error! Marcador no definido.
3. Results and Discussion.....	¡Error! Marcador no definido.
4. Conclusions	¡Error! Marcador no definido.

References**¡Error! Marcador no definido.**

Índice de figuras

Figura 1.1. Utilización del árido ligero a lo largo de la historia (Chandra y Berntsson, 2002; Gerritse, 1981; Dunham, 1965; Huang et al., 2007).....	5
Figura 1.2. Áridos ligeros comerciales: Argex® (Portugal), Lytag® (Reino Unido), Arlita® (Portugal), Stalite® (Estados Unidos).....	6
Figura 1.3. Evolución del número de publicaciones científicas sobre la temática “lightweight aggregate-waste”. Elaboración propia a partir de la base de datos de Web of Science.....	7
Figura 1.4. Evolución del número de patentes sobre la temática “lightweight aggregate-waste” en el periodo comprendido entre 1960-2022. Elaboración propia a partir de la base de datos de Espacenet.....	8
Figura 1.5. Ranking de países con patentes publicadas sobre “lightweight aggregate-waste” entre 1903 - 2022. Elaboración propia a partir de la base de datos de Espacenet.	8
Figura 1.6. Consumo de áridos para la construcción en España en 2021 (FdA, 2022).....	10
Figura 1.7. Distribución del origen de los áridos en España en el año 2021 (ANEFA, 2022).....	11
Figura 1.8. Métodos de fabricación de LWAs: unión en frío (Tuncel y Pekmezci, 2018), autoclave (Wang et al., 2020), geopolimerización (Peyne et al., 2018) y sinterización (áridos obtenidos durante esta Tesis Doctoral).....	13
Figura 1.9. Proceso de fabricación de LWA a escala industrial (basado en Ayati et al., 2018).....	17
Figure 2.1. Particle size distribution of the clays.	¡Error! Marcador no definido.
Figure 2.2. Representation of the clays in the classification charts of Moreno-Maroto and Alonso-Azcárate (2017): (a) plasticity classification chart based on liquid limit, LL, and plasticity index, PI; (b) textural classification based on sand percentage (> 63 µm fraction) and PI/LL ratio.	¡Error! Marcador no definido.
Figure 2.3. DSC-TG graphs of the clays.	¡Error! Marcador no definido.
Figure 2.4. Relationship between the firing temperature used to sinter the LWAs and: (a) the sand percentage of the clays; (b) the SiO ₂ /ΣFlux ratio; (c) the MgO percentage.	¡Error! Marcador no definido.
Figure 2.5. Aggregates obtained in this study. The top row shows the outer face of the aggregate, while the bottom row shows the core. The origin, name and average diameter of the aggregates are also detailed. The images have been taken with a Dino-Lite AM7915MZT digital microscope.	¡Error! Marcador no definido.

Figure 2.6. Detailed view of the transition zone between the core and the shell (if any) of the aggregates developed in this research. The images have been taken with a Dino-Lite AM7915MZT digital microscope..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 2.7. Representation of the clays studied in the Riley diagram (Riley, 1951). ¡Error! Marcador no definido.

Figure 2.8. Relationship between the loose bulk density of the aggregates and: (a) the total porosity; (b) the solid phase density. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 3.1. Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetric Analysis trajectories of the studied clay in both O₂ and N₂ atmosphere. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 3.2. Evolution of the loss on ignition with respect to the residence time in the kiln. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 3.3. Relationship between the bloating index, the closed porosity and the percentage of gas released over the possible total: (a) original graph obtained; (b) identification of the stages observed during the bloating process based on the data obtained.¡Error! Marcador no definido.

Figure 3.4. Evolution of the external appearance and the LOI of the aggregates as a function of the dwell time in the kiln. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 3.5. Cross section of a specimen fired for 30 minutes in which the highly porous internal structure is observed. The image has been taken with a Dino-Lite AM7915MZT digital microscope..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 3.6. Evolution of the bloating index with respect to the residence time in the kiln. The preheating, transition and bloating stages are differentiated. . ¡Error! Marcador no definido.

Figure 4.1. Particle size distribution of the olive pomace (OP) and the clays (WC, YC, BC) after milling. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 4.2. Firing temperature used depending on the clay and the percentage of olive pomace. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 4.3. Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetric Analysis (DSC-TG) graphs on the thermal behavior of the clays and the olive pomace.... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 4.4. Cross section of the aggregates sintered for 4 minutes at the maximum temperature allowed by each of the mixtures with the different clays and an olive pomace ratio of 0, 1.25, 2.5, 5 and 10%. The images have been taken with a Dino-Lite AM7915MZT digital microscope..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 4.5. Variation of the internal (micro)structure of the aggregates when 2.5% olive pomace is added to each of the clays studied. The black and white images were taken by FE-

SEM microscopy (Carl Zeiss Merlin™), while those in color were taken using a Dino-Lite AM7915MZT digital microscope..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 4.6. Representation of the clays studied in the Riley diagram (Riley, 1951). **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 4.7. Impact of the percentage of olive pomace on: (a) the bloating index; (b) the oven dry density of the aggregate. The aggregates have been fired for 4 minutes at the maximum temperature allowed by the mixture. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 4.8. Cross section of the lightweight aggregates sintered from the yellow clay + 2.5 wt% olive pomace mixture as a function of the firing temperature (1140, 1160, 1180°C) and the time applied (4, 8, 16 min). The images have been taken with a Dino-Lite AM7915MZT digital microscope. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 4.9. Relationship between the oven dry density and the firing temperature (1140, 1160, 1180°C) and the dwell time in the kiln (4, 8, 16 min). The aggregates have been sintered from the mixture with yellow clay and 2.5% olive pomace..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.1. Manufacturing process of the lightweight aggregates in this investigation. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.2. Particle size distribution and percentage of fraction > 63µm of the raw materials studied. Laser diffraction was used as the measurement method for all samples, except for PpS and CkP, which floated on water and were determined by simple sieving. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.4. Effect of the addition of the organic wastes on the LWA manufacturing temperature for each of the clays used as mineral substrate..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.5. Relationship between gross and net calorific values (GCV and NCV, respectively) and the organic carbon content of the residues used as additives in this study. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.7. General view and (micro)structure pictures of the LWAs manufactured from clay / organic waste mixtures with SYC (a), PYC (b) and PRC (c). The pictures were taken both by SEM microscopy (grayscale images) and a Dino-Lite AM7915MZT digital microscope (color images) for each of the clays both without additive (center of each sub-figure) and with the addition of 2.5 wt.% cork residue (top left), paper money sludge (top right), coffee grounds (bottom left) and ground nut shell (bottom right)..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.6. Effect of the addition of the organic wastes on the LWA oven dry density for each of the clays used as mineral substrate..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.8. Relationship between the results obtained for bloating index and oven dry density. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 5.9. Black core formed during PYC-PpS preheating, reaching maximum temperatures of 700°C (left) and 960°C (right). While the specimen preheated to 960°C matches the preheating actually applied, the one preheated to 700°C is shown to demonstrate that iron reduction reactions are very likely to start even at relatively low temperatures..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 6.1. Artificial lightweight aggregate production scheme and system boundaries considered..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 6.2. System scenarios considered: 0) LWA from SY, PY and PR without residues; 1) LWA from SY, PY and PR with 2.5 wt% almond and hazelnut shells (AHS); 2) LWA from SY, PY and PR with 2.5 wt% paper sewage sludge (PS); 3) LWA from SY, PY and PR with 2.5 wt% cork dust (CP); 4) LWA from SY, PY and PR with coffee grounds (CG). ¡Error! Marcador no definido.

Figure 6.3. Contribution of characterized impacts associated with 1 kg of lightweight aggregates manufactured without any residue from different stages of production (Scenario 0). ¡Error! Marcador no definido.

Figure 6.4. Comparison of the environmental benefits of the impacts characterised between light aggregates produced with 2.5 wt% waste in Scenarios 1, 2, 3 and 4 at the EXTRACTION stage..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 6.5. Comparison of the environmental benefits of the impacts characterised between light aggregates produced with 2.5 wt% waste in Scenarios 1, 2, 3 and 4 at the MANUFACTURING stage..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 6.6. Characterised impact values of different impact categories of lightweight aggregates incorporating 2.5% of waste classified by clay type.¡Error! Marcador no definido.

Figure 7.1. Elements and processes that contemplate each one of the analyzed steps. . ¡Error! Marcador no definido.

Figure 7.2. Elements and processes that have been taken into consideration to form the LCI for each step..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 7.3. Contribution of characterized impacts associated with 1 kg of lightweight aggregates manufactured without any residue from different stages of production. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 7.4. Characterization. Comparison of the impacts obtained between lightweight aggregates produced without waste and those manufactured with 2.5 wt% OP (different sintering conditions). ¡Error! Marcador no definido.

Figure 7.5. Normalization. Values obtained from different categories for all types of lightweight aggregates studied. ¡Error! Marcador no definido.

Figura 8.1. Relación entre la temperatura de cocción utilizada para sinterizar los LWAs y: (a) el porcentaje de arena de las arcillas; (b) la relación $\text{SiO}_2/\Sigma\text{Flux}$; (c) el porcentaje de MgO .43

Figura 8.2. Evolución de la pérdida por ignición (LOI) con respecto al tiempo de permanencia en el horno. 47

Figura 8.3. Evolución del aspecto externo y del LOI de los áridos en función del tiempo de permanencia en el horno. El primer tiempo indicado se refiere al precalentamiento y el segundo (en negrita) hace referencia al tiempo de cocción en el centro del horno. Las imágenes se han tomado con un microscopio digital Dino-Lite AM7915MZT..... 47

Figura 8.4. Relación entre el índice de expansión, la porosidad cerrada y el porcentaje de gas liberado sobre el total posible: identificación de las etapas observadas durante el proceso de expansión a partir de los datos obtenidos. 48

Figura 8.5. Temperatura de cocción utilizada en función de la arcilla y del porcentaje de alperujo..... 50

Figura 8.6. Impacto del porcentaje de alperujo de aceituna en: (a) el índice de expansión (BI); (b) la densidad seca en horno (ρ_{rd})..... 51

Figura 8.7. Sección transversal de los áridos ligeros sinterizados a partir de la mezcla de arcilla rubia (SY) + 2,5 % en peso de alperujo de aceituna en función de la temperatura de cocción (1140, 1160, 1180°C) y del tiempo aplicado (4, 8, 16 min). 52

Figura 8.8. Efecto de la adición de residuos orgánicos sobre la temperatura de fabricación del LWA para cada una de las arcillas utilizadas. 55

Figura 8.9. Efecto de la adición de residuos orgánicos sobre la densidad seca al horno (ρ_{rd}) del LWA obtenido para cada una de las arcillas utilizadas. 55

Figure 10.1. Marble sludge powder..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 10.2. Sintered bricks. Marble sludge increases from left (0 wt%) to right (10 wt%). **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 10.3. Application of the load on one specimen during the compressive test. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 10.4. Representation of the samples in the chemical composition diagram of Fiori et al. (1989) on ceramics: (a) raw materials; (b) mixtures. **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 10.5. Simultaneous Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetric analysis: (a) yellow clay; (b) red clay; (c) black clay; (d) marble sludge... **¡Error! Marcador no definido.**

Figure 10.6. Linear change under heating obtained by dilatometry test in the yellow clay (solid line), the red clay (dotted line) and the black clay (dashed line).**¡Error! Marcador no definido.**

Figure 10.7. Graphical representation of the technological properties of the sintered bricks related to: (a) open porosity, (b) bulk density, (c) water suction and (d) water absorption. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 10.8. Graphical representation of the compressive strength evolution depending on the amount of marble sludge added..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.1. Specimens before (a) and after (b) sintering. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.2. Specimens fired at 850 °C; (a) 3% OP; (b) 7% OP; (c)10% OP..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.3. Life cycle flow chart of traditional bricks and bricks incorporating olive pomace in the different scenarios considered. ¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.4. Climate change potential, 100 years (kg CO₂ eq).¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.5. Impact distribution for each of the stages analyzed in characterization in traditional bricks..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.6. Impact distribution for each of the stages analysed in characterisation for bricks with olive pomace (a) bricks with 3% OP; (b) bricks with 7% OP; (c) bricks with 10% OP..... ¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.7. Impact categories analyzed using CML methodology.¡Error! Marcador no definido.

Figure 11.8. Impact categories analyzed using normalized CML.¡Error! Marcador no definido.

Índice de tablas

Table 2.1. Origin, color, particle size distribution (d_{50} = 50%-pass particle size), plasticity (LL = liquid limit; PL = plastic limit; PI = plasticity index; T_{max} = maximum toughness), optimal moisture content (W_{OP}), oven-drying shrinkage and classification (C = clay; M = silt; L = Low compressibility; H = High compressibility) of the clays under study. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 2.2. Carbon content (TC = total carbon; IC = inorganic carbon; OC = organic carbon), loss on ignition (LOI), chemical composition ($\sum Flux = K_2O + Na_2O + CaO + MgO + FeO + Fe_2O_3$) and mineralogy of the clays under study. Q = quartz; Cal = calcite; Dol = dolomite; Fp = feldspar; Pg = plagioclase; Sm = smectite; Ill = illite; Kao = kaolinite; Ch = chlorite; Pal = palygorskite; Ht = hematite. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 2.3. Firing conditions (t_{preh} = preheating time in the kiln inlet; t_{firing} = firing time in the middle of the kiln; T = firing temperature), loss on ignition during preheating (LOI_{preh}) and firing (LOI_{firing}). The rest of the terms refer to the technological properties of the aggregates: ρ_B = loose bulk density; ρ_a = apparent density; ρ_{rd} = oven dry density; ρ_{solid} = solid-phase density; WA_{24} = water absorption after 24 h immersion; P_T = total porosity; P_O = open porosity; P_C = closed porosity; S = single aggregate crushing strength. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 2.4. Qualitative evaluation based on the aptitude of the clays to the manufacturing process and their main technological properties. Where: B- = Very Bad; B = Bad; F = Fair; G = Good; G+ = Very Good. In bold those samples that have shown the best overall evaluation. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 3.1. Characteristics of the clay used in this study: particle size distribution, plasticity, optimal water content and classification. Symbols and abbreviations: d_{50} = median diameter: value of the particle diameter at 50% in the cumulative particle size distribution; LL = liquid limit; PL = plastic limit; PI = plasticity index; T_{max} = maximum toughness; WOP = optimal water content; CL = clay of low compressibility **¡Error! Marcador no definido.**

Table 3.2. Characteristics of the clay used in this study: carbon content, chemical composition and mineralogy. Symbols and abbreviations: TC = total carbon; IC = inorganic carbon; OC = organic carbon; LOI = loss on ignition; $\sum Flux = K_2O + Na_2O + CaO + MgO + FeO + Fe_2O_3$. Ill = illite; Kao = kaolinite; Q = quartz; Dol = dolomite; Ch = chlorite. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 3.3. Relationship between the firing conditions, loss on ignition, bloating experienced and the technological properties of the lightweight aggregates. Symbols and abbreviations: t_{preh} = preheating time; t_{firing} = firing time in the middle of the kiln; dA = aggregate diameter; BI = bloating index; LOI_{preh} = loss on ignition during preheating; LOI_{firing} = total loss on ignition including firing in the middle of the kiln and during preheating; ρ_b = loose bulk density; ρ_a = apparent density; ρ_{rd} = oven dry density; PT = total porosity; PO = open porosity; PC = closed porosity; WA_{24} = water absorption percentage after 24 h of immersion; NA = not applicable (the water pycnometry test could not be performed because the sample

was not yet sintered: the material disintegrated in contact with water).**¡Error! Marcador no definido.**

Table 3.4. Estimation based on three different criteria of the minimum percentage of Fe_2O_3 , dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and calcite (CaCO_3) theoretically involved in lightweight aggregate bloating, the percentage by weight of gas trapped within the pores and calculation of the ratio corresponding to the volume that the gas would occupy in free state with respect to the one that actually occupies within the pores (gas pressure inside the pores at the firing temperature). The lightweight aggregate taken as a reference is the one fired for the longest time (3+30 minutes), whose characteristics and the firing conditions are shown in Table 3.3..... **¡Error! Marcador no definido.**

Table 4.1. Composition of the mixtures, plasticity parameters and classification according to Moreno-Maroto and Alonso-Azcárate (2018). **¡Error! Marcador no definido.**

Table 4.2. Carbon content, chemical composition, calorific value and mineralogy of the raw materials. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 4.3. Mixtures, firing conditions and characteristics of the aggregates sintered with the clays and the olive pomace. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 4.4. Properties of the aggregates sintered from the mixture containing the yellow clay + 2.5 wt% olive pomace depending on the dwell time in the kiln (4, 8 or 16 min) and the firing temperature (1140, 1160 or 1180°C). **¡Error! Marcador no definido.**

Table 4.5. Results of heavy metal concentration (ppm) obtained by TCLP leaching test in the mixture comprised of yellow clay + 2.5 wt% olive pomace and the lightweight aggregate sintered from it when fired at 1180°C for 16 min. Comparison with the threshold allowed for each element according to the limits established by US EPA (2009). Bdl = below detection limit..... **¡Error! Marcador no definido.**

Table 5.1. Methods and equipment used in the characterization of the raw materials. . **¡Error! Marcador no definido.**

Table 5.2. Methods and equipment used in the characterization of the lightweight aggregates obtained in this investigation. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 5.3. Plasticity (LL = liquid limit; PL = plastic limit; PI = plasticity index), optimal moisture content (W_{OP}) and classification (C = clay; M = silt; L = Low compressibility; H = High compressibility) of the samples under study. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 5.4. Carbon content (TC = total carbon; IC = inorganic carbon; OC = organic carbon), loss on ignition (LOI), chemical composition ($\sum \text{Flux} = \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) of the raw materials and calorific values of the organic wastes. NA = Not applicable; GCV = Gross calorific value; NCV = Net calorific value. Mineralogy of the clays under study: Q = quartz; C = calcite; Do = dolomite; F = feldspar; Pg = plagioclase; Sm = smectite; I = illite; K = kaolinite; P = palygorskite. Major = Minerals whose proportion is in the range of approximately 20-35 %; Minor = Minerals with expected proportion < 20 %; Traces =

Minerals in which only traces have been detected (expected proportion < 1%). **¡Error! Marcador no definido.**

Table 5.5. Mixtures, firing conditions and characteristics of the aggregates sintered with the clays and the waste. Firing conditions (tpreh=preheating time in the kiln inlet; tfiring = firing time in the middle of the kiln; T = firing temperature), dA = average aggregate diameter; loss on ignition during preheating (LOIpreheating) and firing (LOIfiring). Technological properties of the aggregates: pb = loose bulk density; pa = apparent density; prd = oven dry density; WA24 = water absorption after 24 h immersion; PT = total porosity; PO = open porosity; PC = closed porosity; S = single aggregate crushing strength..... **¡Error! Marcador no definido.**

Table 5.6. Results of heavy metal concentration (ppb) in the unfired mixtures and the lightweight aggregates (firing temperature indicated) extracted by the leaching TCLP test and comparison with the threshold allowed for each element according to the limits established by US EPA (1992); bdl=below detection limit. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 6.1. Gross and net calorific values of wastes (GCV = gross calorific value; NCV = net calorific value)..... **¡Error! Marcador no definido.**

Table 6.2. Mixtures and firing conditions (tpreh = preheating time in the kiln inlet; tfiring = firing time in the middle of the kiln; Tmax = maximum temperature reached in the middle of the kiln). **¡Error! Marcador no definido.**

Table 6.3. Most relevant inventory data associated with the production of 1 kg of lightweight aggregates for the different phases analysed: raw materials, extraction, transport and manufacture. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 6.4. Characterized impacts associated with 1 kg of lightweight aggregates incorporating 0 and 2.5 wt% of AHS, PS, CD and CG, respectively. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 6.5. Normalized impacts associated with 1 kg of lightweight aggregates incorporating 0 and 2.5 wt% of AHS, PS, CD and CG, respectively. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 7.1. Inventory data adjusted to 1 kg of lightweight aggregates for the different phases analyzed: raw materials, extraction, transport and manufacturing. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 7.2. Characterized impacts associated with 1 kg of lightweight aggregates incorporating 0, 1.25, 2.5 and 5 wt% OP **¡Error! Marcador no definido.**

Table 7.3. Normalized impacts associated with 1 kg of lightweight aggregates incorporating 0, 1.25, 2.5 and 5 wt% OP..... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 8.1. LOI obtenido en el horno rotatorio (%), pérdida por ignición durante la etapa de precalentamiento (LOIpreheating) y cocción (LOIfiring)..... 45

Tabla 8.2. Evaluación cualitativa basada en la aptitud de las arcillas para el proceso de fabricación y sus principales propiedades tecnológicas. Donde: M- = Muy Mal; M = Mal; R =

Regular; B = Bien; B+ = Muy Bien. En negrita las muestras que mostraron mejor valoración.45

Table 10.1. Percentages and weighed quantities for the preparation of the different mixtures.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 10.2. Particle size distribution and plasticity of the clays and the marble sludge under study. The last two columns represent the classification of the samples according to Moreno-Maroto and Alonso-Azcárate (2018). NP = Non-plastic.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 10.3. XRD mineralogy and content of H, N, S and carbon species. *TC* = Total carbon; *IC* = Inorganic carbon; *OC* = Organic carbon; *Cal* = Calcite; *Dol* = Dolomite; *Pg* = Plagioclase; *Fp* = Alkali feldspar; *Q* = Quartz; *Sm* = Smectite; *Ill* = Illite; *Kao* = Kaolinite; *Ch* = Chlorite; *Ht* = Hematite.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 10.4. Chemical composition (oxides). All the results are expressed in percentage.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 10.5. Shrinkage and mass loss of the green and sintered bricks. Negative shrinkage means expansion.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 10.6. Physical and mechanical properties of the sintered bricks. F_C = compressive strength; d = bulk density.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 10.7. Shapiro-Wilk test results about normality. Normality is considered for p -values > 0.05**¡Error! Marcador no definido.**

Table 10.8. Pearson's r correlation matrix relating the measured parameters under bilateral analysis. In bold those r values that are significant for $p < 0.05$. In bold plus asterisk (*) when r is significant for $p < 0.01$. Symbols: % M= % M added; R_{drying} = Shrinkage after oven-drying; *LOD* = loss of weight on oven-drying; R_{firing} = Shrinkage after firing; *LOI* = Loss on ignition (weight loss after firing); *P* = Open porosity; d = Bulk density; *Suc* = Suction; *Abs* = Absorption; F_C = Compressive strength.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 11.1a. Inventory data adjusted to 1 kg of bricks for the different phases analyzed: raw materials.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 11.1b. Inventory data adjusted to 1 kg of bricks for the different phases analyzed: extraction and transport.**¡Error! Marcador no definido.**

Table 11.1c. Inventory data adjusted to 1 kg of bricks for the different phases analyzed: manufacturing (energy and material inputs at bricks manufacturing plant).**¡Error! Marcador no definido.**

Table 11.1d. Inventory data adjusted to 1 kg of bricks for the different phases analyzed: manufacturing (direct emissions associated with upstream processing).**¡Error! Marcador no definido.**

Table 11.2. Climate Change Potential, 100 years (kg CO₂ eq).**¡Error! Marcador no definido.**

Table 11.3. Characterized impacts associated with 1 kg of bricks incorporating 0, 3, 7 and 10 wt% OP. **¡Error! Marcador no definido.**

Table 11.4. Normalized impacts associated with 1 kg of bricks incorporating 0, 3, 7 and 10 wt% OP **¡Error! Marcador no definido.**

Lista de abreviaturas y símbolos

A: Area subjected to load (mm²)

LCA: Life cycle analysis

AHS: Almond and hazelnut shells

A_{imm}: Gross surface area immersed in water (mm²)

BC: Black clay

BI: Bloating index

CDW: Construction and demolition waste

CE: Circular economy

CfG / CG: Coffee grounds

CH: Clay of high compressibility

CkP / CP: Cork powder

CL: Clay of low compressibility

CML: Centrum voor Milieukunde Leiden

D: Distance between the loading points

d₅₀: Median diameter

d_A: Aggregate diameter

XRD: X-ray diffraction

DSC: Differential Scanning Calorimetry

EDX: Energy-dispersive X-ray

F_c: Breaking load

FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope

GCV: Gross calorific values

GHG: Emission of greenhouse gases

GWP: Global warming potential

IB: Italian black clay

IC: Inorganic carbon

IPCC: The Intergovernmental Panel on Climate Change

IR: Italian red clay

LCA: Life Cycle Assessment

LCI: Life Cycle Inventory

LCIA: Life Cycle Impact Assessment
LL: Liquid limit
 L_{max} : Maximum load recorded
LOD: Loss of weight on oven drying
LOI: Loss on ignition
LOI_{firing}: LOI firing stage
LOI_{preh}: LOI preheating stage
LWA: Lightweight aggregate
M: Marble cutting sludge
 M_{dry} : Mass after drying
MH: Silt of high compressibility
ML: Silt of low compressibility
 M_{wet} : Mass after immersion for a time t
NCV: Net calorific value
NuS: Nut shell
OA: Oriented aggregates
OC: Organic carbon
OP: Olive pomace
 P_c : Closed porosity
PI: Plasticity index
PL: Plastic limit
 P_o : Open porosity
PpS / PS: Paper money sewage sludge
PR: Portuguese red clay
 P_T : Total porosity
PY: Portuguese yellow clay
PY1: Portuguese yellow clay 1
PY2: Portuguese yellow clay 2
RC: Red clay
 R_{drying} : Shrinkage after oven drying
 R_{firing} : Shrinkage after firing
S: Aggregate crushing strength

SB: Spanish black clay
SR: Spanish red clay
Suc: Suction
SW: Spanish white clay
SY: Spanish yellow clay
T: Firing temperature
t: Time
TC: Total carbon
TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure
t_{firing}: Firing time in the middle of the kiln
TG: Thermogravimetric Analysis
T_{max}: Maximum toughness
t_{preh}: Preheating time in the kiln inlet
WA₂₄: Water absorption after 24 h soaking in water
WC: White clay
W_{op}: Optimal moisture content
XRF: X-ray fluorescence
YC: Yellow clay
 ρ_a : Apparent density
 ρ_b : Loose bulk density
 ρ_{rd} : Oven dry density
 ρ_{solid} : Solid phase density

Capítulo I.

Introducción

1. Introducción

1.1 Motivación general y alcance de este estudio

Los desafíos ambientales globales están conduciendo al desarrollo de diferentes estrategias políticas, económicas y sociales para reducir el impacto ambiental negativo asociado con la actividad antropogénica. Un ejemplo de estas iniciativas es la Directiva 2008/98/CE sobre residuos, que incluye entre sus objetivos una transformación transversal hacia una sociedad del reciclaje en la que se integra el concepto de *fin de la condición de residuo*. En esa línea también se encuentra el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos 2016-2022 (PEMAR 2015), empleado como instrumento para orientar la política de residuos en España, cuyo objetivo, al igual que el de la política comunitaria de residuos, es convertir a España en una sociedad eficiente en el uso de los recursos, que avance hacia una Economía Circular. Según este nuevo paradigma productivo, se pretende alcanzar el denominado *residuo cero*, es decir, optimizar los procesos de producción y consumo, de forma que los residuos ya no se consideren como tales, sino que se transforman en una materia prima potencial. En este sentido, el nuevo Plan de Acción de Economía Circular 2020 (Comisión Europea, 2020), diseñado para impulsar el crecimiento, la competitividad y el liderazgo mundial de la UE en este campo, es uno de los principales elementos del Pacto Verde Europeo. Con medidas a lo largo de todo el ciclo de vida de los productos, el nuevo Plan se centra en el diseño y la producción con vistas a una Economía Circular, con el objetivo de asegurar que los recursos utilizados se mantengan en la economía de la UE durante el mayor tiempo posible. Por su parte, la Estrategia Española de Economía Circular (EEEC) se alinea con los planes de acción de Economía Circular de la UE a través de “España Circular 2030” fijando las líneas de actuación para impulsar el nuevo modelo de producción y consumo. Esta Estrategia busca alcanzar una economía sostenible, descarbonizada, eficiente en el uso de recursos, competitiva y respetuosa con el medio ambiente. A nivel autonómico, el recientemente aprobado proyecto de la Ley de Economía Circular de Andalucía (LECA) busca la 'triple sostenibilidad', ambiental, económica y social, y supone una 'revolución circular' al convertir los residuos en recursos reduciendo al mínimo su generación.

Los principios de la Economía Circular proponen un cambio en el paradigma productivo basado en "reducir, reutilizar y reciclar" para una transformación más duradera y profunda que permita a la sociedad minimizar el impacto causado por sus actividades en el medio ambiente (Braungart y McDonough, 2005; Lett, 2014). Por lo tanto, el modelo de Economía Circular da a los residuos un papel dominante y primordial y se basa en la reutilización inteligente de éstos, cualquiera que sea su naturaleza (mineral u orgánico, ya sea de origen natural o tecnológico). Bajo este enfoque, los residuos pierden su estatus de residuos y se convierten en una materia prima para alimentar ciclos naturales o simplemente para transformarse en nuevos productos tecnológicos con un gasto energético mínimo (Lett, 2014). El modelo de Economía Circular implica una nueva modalidad de producción y negocio según el crecimiento económico de la sociedad, la sostenibilidad ambiental y la reducción de riesgos, debido a la volatilidad e incertidumbre de los precios de las materias primas y recursos energéticos.

Por lo tanto, es fundamental igualar en la medida de lo posible los flujos de entrada y salida de residuos, de modo que la integración de dichos residuos en productos producidos en grandes volúmenes podría ser una estrategia inteligente. En este sentido, desde hace años, la fabricación de áridos artificiales ligeros (en adelante LWAs) parece ser una alternativa interesante por tres razones: (i) es un producto que puede ser producido total o parcialmente a partir de residuos (Dondi, et al., 2016; Moreno-Maroto, et al., 2017a; Kwek, 2021) (ii) es un producto que se puede aplicar en grandes volúmenes y en diferentes sectores, como agricultura, medioambiente, urbanismo, obra civil y edificación, destacando fundamentalmente su aplicación en hormigón ligero; y (iii) los LWAs presentan propiedades tecnológicas en términos de alta porosidad, ligereza y baja conductividad térmica, que lo convierten, entre otros aspectos, en un material potencialmente estratégico en la construcción del futuro (Ayati et al., 2018), facilitando una mejor eficiencia energética de las viviendas sin sacrificar su integridad mecánica, entre otras ventajas. En este sentido, la fabricación de áridos ligeros a partir de residuos se sostiene sobre los mismos conceptos y principios reclamados por la Economía Circular.

Las características particulares del LWA han llamado la atención de muchos investigadores y su uso en la construcción se remonta a la antigüedad (Fig. 1.1). Algunos,

como Riley (1951) o Ehlers (1958), han estudiado con profundidad los mecanismos que rigen la formación del LWA. Obviamente, la incorporación a escala global del LWA como un componente clave en el hormigón ligero condujo a que en 1966 existieran 60 fábricas en los Estados Unidos con una producción anual de 4.000.000 m³. En las décadas de los 60 y 70, el procedimiento de fabricación se trasladó a Rusia y Europa Occidental.



Figura 1.1. Utilización del árido ligero a lo largo de la historia (Chandra y Berntsson, 2002; Gerritse, 1981; Dunham, 1965; Huang et al., 2007).

En la actualidad, debido a la creciente demanda de hormigón ligero térmicamente aislante, se espera que el mercado de los LWAs aumente aún más (Ayati et al., 2018). Algunos de los LWAs comerciales más importantes mostrados en la Fig. 1.2 son Leca, Argex (ambos producidos por expansión de arcilla), Stalite (árido de pizarra expandida) o Lytag (árido expandido de cenizas volantes).

Sin embargo, la mayoría de las nuevas líneas de investigación de LWAs se centran en la implementación de un cambio de paradigma en los métodos de producción, proporcionando un mayor protagonismo a los residuos como fuente de materias primas. En este sentido, la valorización de residuos puede conducir a una reducción de los impactos ambientales, la apertura de nuevos mercados y puestos de trabajo, así como a

una menor dependencia de las importaciones de materias primas. En este contexto, el LWA puede desempeñar un papel clave. El enorme interés por los áridos también se alimenta de la creciente preocupación por un modelo de vida sostenible, dando lugar a numerosos estudios sobre el uso de residuos de diferentes tipos como posibles materias primas para la obtención de LWAs.



Figura 1.2. Áridos ligeros comerciales: Argex® (Portugal), Lytag® (Reino Unido), Arlita® (Portugal), Stalite® (Estados Unidos).

Prueba de ello es que la investigación sobre este tema se ha multiplicado con el tiempo, pasando de 1 a 2 artículos científicos por año en la década de 1990 a más de 200 en los últimos años, centrándose muchos de ellos en la recuperación de residuos como sustitutos parciales o totales de la materia prima que convencionalmente se utiliza en la fabricación de LWAs (Fig. 1.3). Algo similar ocurre en el caso de las patentes, cuyo número se ha visto incrementado de forma exponencial a partir de la década de los 70. Este crecimiento está liderado por China y Japón, de modo que entre ambas ostentan más del 50% de las patentes publicadas sobre el uso de residuos para la obtención de áridos ligeros (Fig. 1.4 y Fig. 1.5).

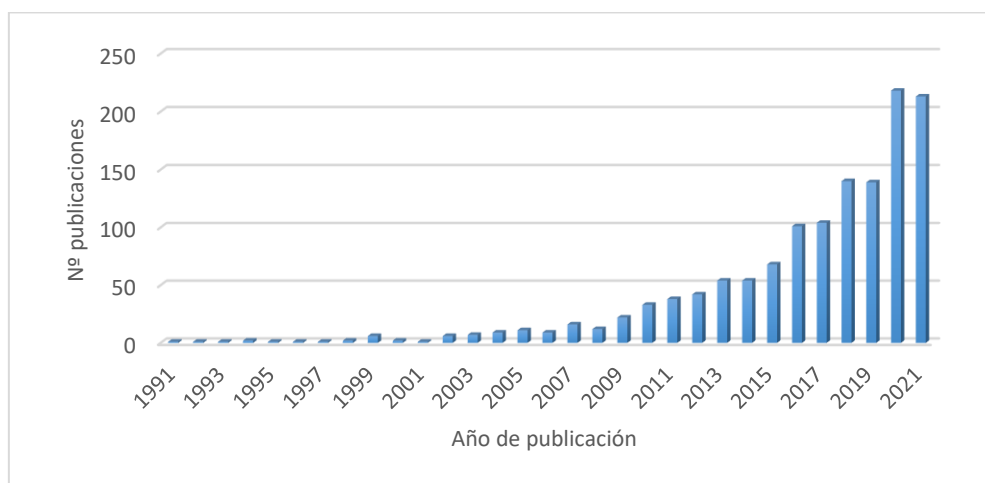


Figura 1.3. Evolución del número de publicaciones científicas sobre la temática “lightweight aggregate-waste”. Elaboración propia a partir de la base de datos de Web of Science.

Por otro lado, el estudio de la huella medioambiental de los productos obtenidos apenas se ha investigado, a pesar de su relevancia. La influencia humana en la calidad ambiental ha ido en aumento en los últimos años, siendo el cambio climático uno de los estandartes fundamentales de tales efectos negativos. Si no se controla mediante el uso de actividades de mitigación rigurosas, el cambio climático aumentará la probabilidad de que se produzcan impactos graves, generalizados e irreversibles en las personas y los ecosistemas (Pascal et al., 2013). Para minimizar realmente tales riesgos, se necesitan reducciones sustanciales urgentes en las concentraciones de los gases de efecto invernadero. Evidentemente, la transición ecológica que se persigue, implicará la transformación de los principales sectores económicos de la sociedad (Velasco et al., 2014).

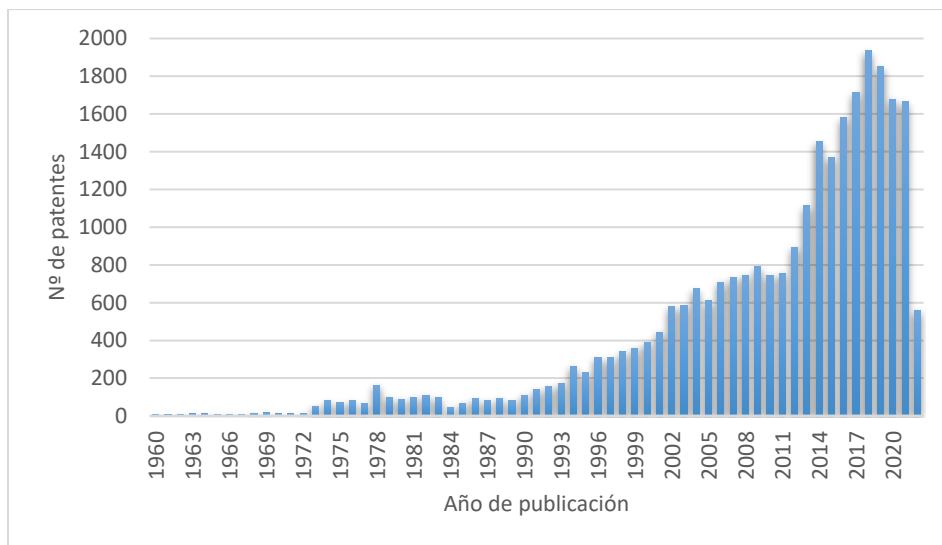


Figura 1.4. Evolución del número de patentes sobre la temática “lightweight aggregate-waste” en el periodo comprendido entre 1960-2022. Elaboración propia a partir de la base de datos de Espacenet.

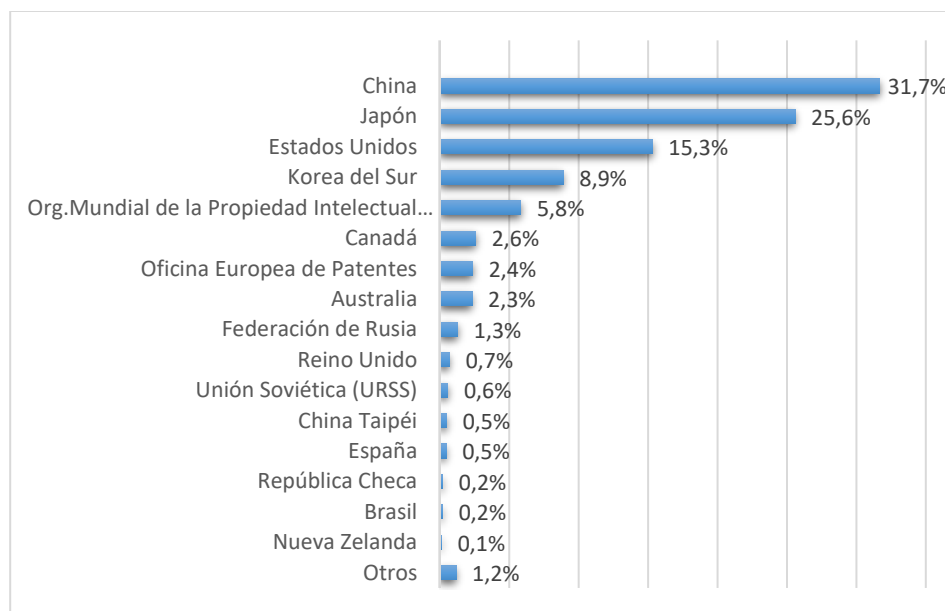


Figura 1.5. Ranking de países con patentes publicadas sobre “lightweight aggregate-waste” entre 1903 - 2022. Elaboración propia a partir de la base de datos de Espacenet.

En Europa, según el informe de estado global sobre los edificios y la construcción (United Nations Environment Programme, 2021), el sector de la construcción fue responsable del 37% de las emisiones de CO₂ durante el año 2020. La necesidad de transformar el sector de la construcción pasa por reducir las emisiones de gases contaminantes mediante el uso de nuevos materiales de baja o nula huella de carbono y, además, promover el avance de la Economía Circular mediante la reutilización e incorporación de materiales procedentes de residuos. Por tanto, es más que evidente la necesaria transición del actual sistema de producción lineal a un sistema de producción basado en una Economía Circular que permita la búsqueda de nuevas alternativas, con el principal objetivo de frenar el consumo de recursos naturales y el aumento de las emisiones de CO₂, así como avanzar hacia una mayor sostenibilidad (Zhang, 2013; Monteiro y Vieira, 2014). La aplicación del Análisis de Ciclo de Vida en el sector de la construcción puede ser una herramienta muy útil para reducir el impacto ambiental generado por dicha actividad.

En la presente investigación, partiendo de una revisión del estado del arte y de la normativa en vigor sobre áridos ligeros, se estudiará el comportamiento de distintos tipos de residuos de origen orgánico con el objetivo principal de valorar su idoneidad para la obtención de LWAs. Además, se pretende evaluar el impacto ambiental que genera la incorporación de tales residuos en las formulaciones destinadas a la fabricación de LWAs, mediante técnicas como el Análisis de Ciclo de Vida (LCA), concretamente a través del software SimaPro. Esta propuesta tendría una clara orientación a la industria, en cuanto al desarrollo de herramientas para garantizar la viabilidad tecnológica y medioambiental del producto obtenido.

1.2 El sector del árido en España

El sector del árido es el principal suministrador de materias primas para la construcción de infraestructuras, así como para la edificación, la industria y la protección del medio ambiente, lo que le confiere un carácter claramente estratégico (Fig. 1.6). El árido se emplea fundamentalmente en hormigón, incluyendo elementos prefabricados (el 80% del hormigón lo constituye el árido), mortero, aglomerados asfálticos (el 95% es árido), construcción de carreteras (el 94% de los materiales necesarios para una carretera son árido), entre otros (ANEFA, 2022).

ÁRIDOS PARA LA CONSTRUCCIÓN		
Áridos naturales	136,9	73,9 %
Áridos reciclados	3,5	1,9 %
Áridos artificiales	1,7	0,9 %
TOTAL áridos para la construcción	142,1	76,7 %
ÁRIDOS INDUSTRIALES		
Áridos industriales	43,1	23,4 %
TOTAL áridos industriales	43,1	23,4 %
TOTAL ÁRIDOS	185,1	100,0 %

CONSUMO DE ÁRIDOS NATURALES PARA LA CONSTRUCCIÓN 1980 - 2022*

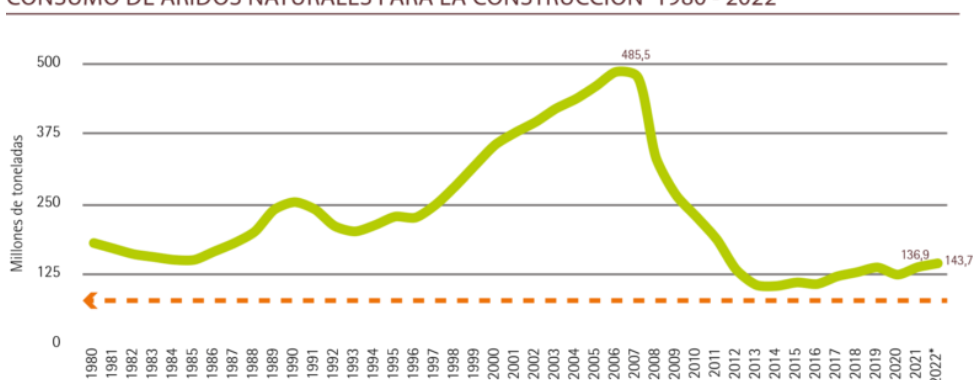


Figura 1.6. Consumo de áridos para la construcción en España en 2021 (FdA, 2022).

El año 2021 se cerró con un crecimiento del 10.8%, para un consumo total de árido natural para la construcción de 136,9 millones de toneladas, recuperando y superando ligeramente los valores del año previo a la pandemia por COVID-19. A esta cantidad hay que añadir 3,5 millones de toneladas de árido reciclado y 1.7 millones de toneladas de árido artificial. El consumo total de árido para la construcción en ese año alcanzó los 142,1 millones de toneladas, el 76,7% del mercado de áridos. (FdA, 2022).

Es importante resaltar cómo la aplicación de los principios de la Economía Circular va avanzando de forma progresiva. Además, del árido reciclado y artificial, ya citados, dentro de las cifras de árido natural, se contabilizan 5.3 millones de toneladas de árido procedente de otras industrias extractivas, que lo produce como subproducto de los procesos de extracción y tratamiento. De éstos, 3,3 millones de toneladas se destinan a la

construcción y 1,9 millones de toneladas se emplean en otros usos industriales. (FdA, 2022). En cuanto al origen, del árido en España, su procedencia es mayoritariamente de cantera (Fig. 1.7).

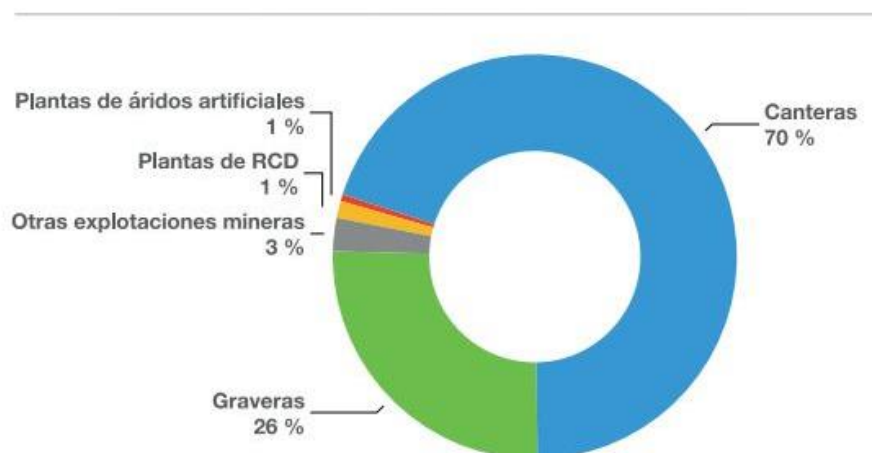


Figura 1.7. Distribución del origen de los áridos en España en el año 2021 (ANEFA, 2022).

La normativa europea UNE EN 13055-1 (2003) y UNE EN 13055-2 (2005) específica de LWAs para hormigón, mortero e inyectado y para mezclas bituminosas, tratamientos superficiales y aplicaciones en capas tratadas y no tratadas respectivamente, establece las siguientes definiciones:

Árido: Material granular utilizado en la construcción. Los áridos pueden ser naturales, artificiales o reciclados.

Árido natural: Árido de origen mineral que únicamente ha sido sometido a procesos mecánicos.

Árido artificial: Árido de origen mineral resultante de un proceso industrial que suponga alteración térmica u otras. Incluiría por tanto aquellos áridos sintetizados artificialmente a partir de materiales naturales y aquellos fabricados a partir de residuos y subproductos. Respecto a las primeras, las más comunes son las lutitas, arcillas, pizarras o vermiculitas expandidas térmicamente (Nor et al., 2016). Con respecto a estos últimos, existe una gran cantidad de residuos que pueden reciclarse en LWAs, como refleja la revisión bibliográfica publicada por Dondi et al. (2016).

Árido reciclado: Árido resultante del tratamiento de material inorgánico previamente utilizado en la construcción.

Árido ligero: Árido de origen mineral con una densidad de partícula (ρ_a) no superior a 2.000 kg/m³ y/o una densidad aparente (ρ_b) no superior a 1.200 kg/m³.

Además del LWA de composición mineral detallado anteriormente, se están realizando importantes esfuerzos para investigar otro tipo de LWA cuya naturaleza es principalmente orgánica, con lo que están exentos de transformación térmica alguna. Estos suelen obtenerse mediante el reciclaje de restos vegetales, como los subproductos de la palma aceitera (Shafigh et al., 2010) o la cáscara de arroz (Chabannes et al., 2014), mientras que otros se valorizan a partir de materiales preparados sintéticamente, como el poliestireno expandido (Xu et al., 2012). Su aplicación está también destinada principalmente a la producción de hormigón ligero. Aun así, esta Tesis Doctoral se centra en el primer grupo de LWAs, de naturaleza mineral, y específicamente en aquellos fabricados artificialmente con la incorporación de residuos de origen orgánico, estudiando cómo afecta su descomposición térmica en las características del árido finalmente obtenido.

1.3 Producción de áridos ligeros artificiales (LWAs)

De acuerdo con la información recopilada por Nor et al. (2016) existen cuatro procedimientos principales para sintetizar LWAs: unión en frío, autoclave, geopolimerización y el principal, sinterización (Fig. 1.8).



Figura 1.8. Métodos de fabricación de LWAs: unión en frío (Tuncel y Pekmezci, 2018), autoclave (Wang et al., 2020), geopolimerización (Peyne et al., 2018) y sinterización (áridos obtenidos durante esta Tesis Doctoral).

Unión en frío: esta técnica es particularmente interesante para el uso de cenizas volantes puzolánicamente activas que reaccionan con otros componentes, como el hidróxido de calcio (Ramamurthy y Harikrishnan, 2006) o cemento Portland (Güneyisi et al., 2015) para desarrollar un cuerpo bastante rígido después del amasado con agua y posterior curado a temperatura ambiente.

Autoclave: una vez que los componentes (por ejemplo, cenizas volantes, cemento, cal o yeso) se aglomeran, los gránulos se someten a vapor saturado presurizado para su curado y endurecimiento durante varias horas a temperaturas que alcanzan los 140 °C (Ramamurthy y Harikrishnan, 2006; Nor et al., 2016).

Geopolimerización: esta es una variante de la técnica de unión en frío en la que, en términos generales, se produce una reacción de cementación en condiciones altamente alcalinas entre un polvo de aluminosilicatos y un silicato alcalino (Mackenzie y Welter, 2014). Un ejemplo de geopolimerización exitosa para obtener LWAs se encuentra en el estudio de Payne et al. (2018), quienes estudiaron la aplicación de metacaolines y subproductos de la producción de ladrillos para obtener una formulación conducente a un geopolímero poroso, utilizando para ello una solución de silicato de sodio y humo de sílice como agente formador de poros.

Sinterización: la sinterización (o cocción) a altas temperaturas representa el proceso más utilizado para la obtención de LWAs, por lo que en los siguientes párrafos se describirá toda la información al respecto, desde el manejo inicial de las materias primas hasta la cocción final.

El proceso típico de fabricación de LWAs consta de dos etapas principales, la granulación o peletización y la sinterización. En cuanto a la primera, está muy condicionada por la plasticidad, que es la capacidad del material para moldearse en cualquier forma (Guggenheim y Martin, 1995), siendo por tanto una propiedad clave en el procesamiento de fabricación de materiales cerámicos. La plasticidad establece los parámetros técnicos necesarios para transformar un cuerpo cerámico particulado en un componente con la forma deseada mediante la aplicación de presión (Andrade et al., 2010). Por lo tanto, en términos generales, las muestras no plásticas o con bajo contenido en minerales plásticos (p. ej., limos y suelos arenosos) no serían adecuadas para peletizar porque se desmoronan muy fácilmente cuando se manipulan. Por el contrario, las muestras plásticas (arcillas y materiales arcillosos) presentan un rango de contenido de agua dentro del índice de plasticidad, PI, con un comportamiento plástico notable. Sin embargo, la capacidad de soportar deformaciones plásticas varía a lo largo del rango de PI, por lo que no todos los contenidos de agua son igualmente válidos para este fin debido a cambios en la tenacidad y adhesividad. Por lo tanto, si la muestra está demasiado seca (muy cerca o por debajo del límite plástico, PL), los procesos de extrusión y peletización se ven restringidos porque el material se vuelve demasiado rígido (ligeramente por encima de PL) o incluso no plástico (por debajo de PL), lo que dificulta la extrusión y granulación. Por el contrario, contenidos de agua muy altos (especialmente cerca o por encima del límite

líquido, LL) podrían implicar que la muestra se adhiera al tubo extrusor, que se produzca una mayor contracción y/o que los gránulos verdes pierden su forma (Baran et al., 2001; Kim et al., 2010; Andrade et al., 2011; Vitorino et al., 2014). Según Sembenelli (1966), el material ideal es aquel que puede moldearse con el mínimo contenido de agua y ofrece la mínima contracción, presentando valores relativamente bajos de LL, PL y PI. Este material debe ser trabajable y debe secarse con una deformación limitada y un bajo consumo de calorías, lo que es más común en las arcillas de caolín y caolinita que en las arcillas grasas, como las bentonitas (Sembenelli, 1966). El uso del contenido óptimo de humedad, W_{OP} , deducido del estudio de Moreno-Maroto y Alonso-Azcárate (2017), parece ser una buena solución para obtener la plasticidad más adecuada en la extrusión y granulación de áridos ligeros, como ya se ha demostrado en trabajos anteriores (Moreno-Maroto et al., 2017a, 2017b).

La segunda etapa es la sinterización, que es el paso más crítico del proceso. Como indicaron Riley (1951) y Ehlers (1958) en sus trabajos hace más de sesenta años, el LWA se forma gracias a la ocurrencia simultánea de dos condiciones:

- i) el desarrollo de una fase viscosa al alcanzar condiciones cercanas al punto de fusión (pero nunca alcanzándolo, ya que sólo algunas de las fases se funden);
- ii) la liberación de gas procedente de la descomposición de algunas especies minerales u orgánicas. Estos gases suelen ser CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 , SO_2 o Cl_2 provenientes de la descomposición de la materia orgánica y/o de la alteración/descomposición térmica de algunas fases minerales, como calcita, dolomita, filosilicatos, sulfuros metálicos, cloruros o minerales ferrosos, entre otros (Riley, 1951; Ehlers, 1958; Cubaud y Murat, 1968).

Sólo si estas dos condiciones se cumplen al mismo tiempo, el gas queda atrapado dentro de la matriz viscosa y, por lo tanto, se fomenta la formación de poros. Este proceso suele ir acompañado de un importante aumento de volumen (expansión o *bloating* en inglés) en comparación con el tamaño del gránulo original.

Por lo tanto, el LWA obtenido por sinterización es, por un lado, estructuralmente resistente y duradero como resultado del proceso cerámico y, por otro lado, altamente poroso, lo que conduce a una baja densidad y gran capacidad de absorción y aislamiento térmico. Además, es inerte al medio ambiente, no tóxico, dimensionalmente estable y no

degradable en el tiempo (ESCSI, 2018; EN 13055-1, 2003). Sin embargo, no todos los materiales son adecuados para producir LWAs. Como se indicó anteriormente, la mineralogía y el contenido de materia orgánica son muy importantes porque la liberación de gases depende totalmente de dichos parámetros. En consecuencia, si el material no contiene ningún componente generador de gas, se debe agregar dicho componente (Cubaud y Murat, 1968).

Otro parámetro clave es la composición química, ya que una adecuada relación entre SiO_2 , Al_2O_3 y óxidos fundentes ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) es básica para conseguir la viscosidad adecuada y atrapar los gases. Las primeras investigaciones sobre este factor (Riley, 1951; Cougny, 1990) permitieron desarrollar algunos diagramas predictivos sobre el potencial expansivo del material. Sin embargo, estudios más recientes han demostrado que la predicción de la expansión basada en un análisis exclusivamente químico es poco fiable (Dondi et al., 2016) y que la cantidad de gas requerido para la expansión es menos importante que la obtención de una viscosidad adecuada en la matriz mineral (Moreno-Maroto et al., 2020). A pesar de ello, los diagramas predictivos como el desarrollado por Riley (1951), siguen siendo muy utilizados y, aunque en algunas ocasiones no funcionan, ayudan a dar una idea general de si el material es propenso a la expansión. De hecho, el criterio de Riley ha sido considerado en esta investigación.

A diferencia del calentamiento gradual que se aplica a las cerámicas convencionales, el desarrollo de una estructura porosa en LWAs suele requerir un choque térmico a alta temperatura. Teóricamente, esto favorecería que la superficie exterior (corteza) del árido se vitrifique rápidamente impidiendo la liberación hacia el exterior de los gases generados (Cubaud y Murat, 1968). De este modo, las fases minerales tienen tiempo suficiente para volverse lo suficientemente viscosas como para atrapar dichos gases. Aunque este proceso se ha aceptado en la comunidad científica, esta Tesis Doctoral demostrará que no es del todo acertado, tal y como queda reflejado en el Capítulo III.

Desde un punto de vista operativo, las temperaturas típicas de sinterización de LWAs se encuentran entre 1050 y 1250 °C, mientras que el tiempo de cocción suele oscilar entre 3 y 20 min (Ayati et al., 2018). Obviamente, tanto la temperatura como el tiempo de calentamiento dependerán de las características específicas de cada material.

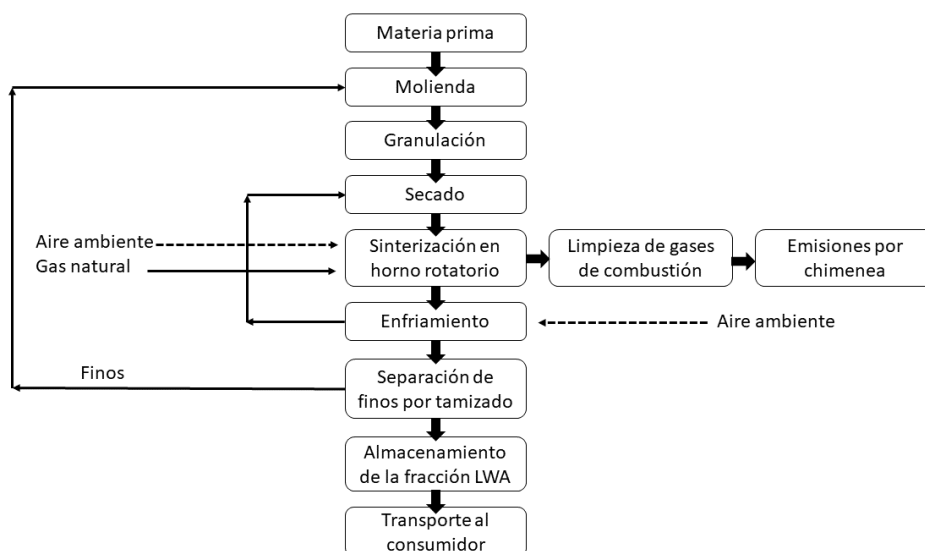


Figura 1.9. Proceso de fabricación de LWA a escala industrial (basado en Ayati et al., 2018).

En cuanto a la etapa de cocción, actualmente la técnica más extendida por los fabricantes de LWAs se basa en la sinterización en hornos rotatorios (Fig. 1.9). De acuerdo con la información proporcionada por Cubaud y Murat (1968) sobre la producción en horno rotatorio, los gránulos son inicialmente precalentados a 200-800 °C a lo largo de la primera sección del horno y luego "conducidos" a su zona media donde se alcanza la temperatura de expansión. Además, los autores señalan que la sinterización mediante horno rotatorio se puede realizar en estado seco o húmedo. La principal diferencia es que mientras en el primer caso el pellet ha sido previamente secado antes de ser introducido en el horno, en el segundo, el pellet aún contiene el agua de extrusión (~25 %), de forma que ésta se pierde en la zona de precalentamiento.

2. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo consiste en desarrollar áridos ligeros artificiales (LWAs) para aplicaciones en materiales de construcción, agricultura, ingeniería civil y/o medio ambiente. Para ello, los residuos se valorizarán como materias primas a fin de desarrollar LWAs expandidos, que a su vez sean inocuos para el medio ambiente.

Alcanzar el objetivo principal implica la consecución de los siguientes objetivos específicos:

- Optimizar el uso de los residuos de origen orgánico, mediante su combinación con materiales arcillosos de carácter plástico para lograr un material peletizable.
- Comprender cómo la proporción de cada uno de los componentes de las mezclas, con especial atención a las fases orgánicas, afecta a la capacidad de expansión y a las propiedades de los áridos, particularmente a su densidad, índice de expansión, porosidad, capacidad de absorción y resistencia mecánica.
- Analizar cómo las condiciones de sinterización, es decir, los tiempos y temperatura de precalentamiento y cocción utilizados, afectan a las propiedades de los áridos obtenidos.
- Demostrar la idoneidad de los residuos orgánicos como materia prima para la obtención de LWAs.
- Estudiar, mediante la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida, el impacto ambiental asociado a la incorporación de residuos de origen orgánico en el proceso de fabricación de LWAs, a fin de obtener unos áridos ambientalmente más ventajosos a los producidos comercialmente hasta la fecha.

3. Estructura de la tesis

Esta Tesis Doctoral se presenta para su evaluación como un conjunto de trabajos publicados de acuerdo con lo establecido en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la Universidad de Jaén (artículo 25). Las referencias de los artículos incluidos según el orden seguido en esta tesis son las siguientes:

- Moreno-Maroto, J. M., Uceda-Rodríguez, M., **Cobo-Ceacero, C. J.**, Cotes-Palomino, T., Martínez-García, C., & Alonso-Azcárate, J. (2020). Studying the feasibility of a selection of Southern European ceramic clays for the production of lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, 237, 117583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117583>.

- Moreno-Maroto, J. M., **Cobo-Ceacero, C. J.**, Uceda-Rodríguez, M., Cotes-Palomino, T., García, C. M., & Alonso-Azcárate, J. (2020). Unraveling the expansion mechanism in lightweight aggregates: Demonstrating that bloating barely requires gas. *Construction and Building Materials*, 247, 118583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118583>.
- Moreno-Maroto, J. M., Uceda-Rodríguez, M., **Cobo-Ceacero, C. J.**, de Hoces, M. C., Martín-Lara, M. Á., Cotes-Palomino, T., & Martínez-García, C. (2019). Recycling of ‘alperujo’ (olive pomace) as a key component in the sintering of lightweight aggregates. *Journal of Cleaner Production*, 239, 118041. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118041>.
- **Cobo-Ceacero, C. J.**, Moreno-Maroto, J. M., Guerrero-Martínez, M., Uceda-Rodríguez, M., López-García, A. B., Martínez-García, C., & Cotes-Palomino, M. T. (2022). Impact of the addition of organic wastes (cork powder, nutshell, coffee grounds and paper sludge) in clays to obtain lightweight aggregates. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.02.007>.
- Uceda-Rodríguez, M., Moreno-Maroto, J. M., **Cobo-Ceacero, C. J.**, López-García, A. B., Cotes-Palomino, T., & Martínez-García, C. (2022). Comparative Life Cycle Assessment of lightweight Aggregates Made from Waste—Applying the Circular Economy. *Applied Sciences*, 12(4), 1917. <https://doi.org/10.3390/app12041917>.
- Uceda-Rodríguez, M., López-García, A. B., Moreno-Maroto, J. M., **Cobo-Ceacero, C. J.**, Cotes-Palomino, M. T., & Martínez García, C. (2020). Evaluation of the environmental benefits associated with the addition of olive pomace in the manufacture of lightweight aggregates. *Materials*, 13(10), 2351. <https://doi.org/10.3390/ma13102351>.

Además, durante el desarrollo de esta tesis se ha colaborado en otras líneas de investigación del grupo que han dado lugar a dos artículos de investigación incluidos como anexo:

- **Cobo-Ceacero, C. J.**, Cotes-Palomino, M. T., Martínez-García, C., Moreno-Maroto, J. M., & Uceda-Rodríguez, M. (2019). Use of marble sludge waste in the manufacture of eco-friendly materials: applying the principles of the Circular Economy. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(35), 35399-35410. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05098-x>.
- López-García, A. B., Cotes-Palomino, T., Uceda-Rodríguez, M., Moreno-Maroto, J. M., **Cobo-Ceacero, C. J.**, Andreola, N. M., & Martínez-García, C. (2021). Application of Life Cycle Assessment in the Environmental Study of Sustainable Ceramic Bricks Made with ‘alperujo’ (Olive Pomace). *Applied Sciences*, 11(5), 2278. <https://doi.org/10.3390/app11052278>

De este modo, esta Tesis Doctoral, se organiza en nueve capítulos y dos anexos. El primer capítulo es de carácter *introdutorio*. Tras éste, se incluyen seis capítulos correspondientes a *artículos* publicados en revistas de impacto indexadas en el Journal Citation Reports. Seguidamente, aparece un capítulo de *resultados y discusión* y otro de *conclusiones*. Por último, a modo de anexo se incluyen dos artículos publicados sobre otro tipo de materiales cerámicos sostenibles, que también se acomodan dentro de las líneas de trabajo del Grupo de Investigación TEP 222 Ingeniería de Materiales y Minería, habiéndose realizado tales estudios de forma paralela al desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

En el capítulo I se realiza una *Introducción* que abarca la motivación y alcance de este estudio, el estado del sector del árido en España y por último el proceso típico de fabricación de LWAs por sinterización.

En el capítulo II se examina a fondo la idoneidad de nueve arcillas del sur de Europa para la fabricación de áridos ligeros expandidos en función de su capacidad de granulación, su comportamiento durante el calentamiento y las propiedades tecnológicas obtenidas tras sinterizarse.

En el capítulo III, partiendo de la información obtenida en el capítulo anterior, se selecciona la arcilla roja italiana (IR) por ser la más idónea para obtener LWAs sin necesidad de aditivos, investigándose el proceso expansivo, desde las etapas generales que lo comprenden, hasta el estudio de la cantidad de gas que interviene en el proceso de formación de los poros.

En el capítulo IV se emplean tres arcillas españolas (SY, SB y SW) con nula o baja capacidad autoexpansiva y se incorpora alperujo de aceituna (OP) como aditivo para obtener áridos ligeros (LWAs). Se han preparado mezclas de cada una de las arcillas con 0, 1.25, 2.5, 5 y 10 % en peso de OP, con el objetivo de conocer la cantidad óptima de residuo que favorece una mayor expansión, estudiándose además otros factores claves, cómo la temperatura y el tiempo de cocción.

En el capítulo V se utilizan cuatro residuos sólidos de origen orgánico (posos de café (CfG), cáscara de frutos secos (NuS), lodos de depuradora de papel moneda (PpS) y polvo de corcho (CkP)) como agentes inductores de la expansión en la fabricación de áridos ligeros artificiales (LWAs) cuando se mezclan en pequeñas proporciones (2,5 % en peso, de acuerdo a los resultados obtenidos en el capítulo IV) con tres tipos de arcillas sin capacidad expansiva, una arcilla rubia española (SY) y dos portuguesas (PY y PR).

En los capítulos VI y VII se realiza una evaluación comparativa del Análisis de Ciclo de Vida de los LWAs obtenidos en los capítulos V y IV. Se evalúan los LWAs obtenidos de forma tradicional, es decir, utilizando exclusivamente arcilla en su fabricación y LWAs fabricados con la adición de pequeñas cantidades de diferentes residuos de origen orgánico, poniéndose en valor el beneficio ambiental obtenido.

En el capítulo VIII se muestra una discusión conjunta de los resultados obtenidos y en el capítulo IX se presentan las principales conclusiones y aportes científicos de esta Tesis Doctoral.

Referencias

Andrade, F.A.D., Al-Qureshi, H.A., Hotza, D., 2010. Measuring and modeling the plasticity of clays. *Materials Research*, 13(3), 395-399. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300019>.

Andrade, F.A., Al-Qureshi, H.A., Hotza, D., 2011. Measuring the plasticity of clays: a review. *Applied clay science*, 51(1-2), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.028>.

ANEFA, 2022. El sector, Asociación Nacional de Empresarios Fabricantes de Áridos. <https://www.aridos.org/el-sector/> (consultado en enero de 2022).

Ayati, B., Ferrándiz-Mas, V., Newport, D., Cheeseman, C., 2018. Use of clay in the manufacture of lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*, 162, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.018>.

Baran, B., Ertürk, T., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., 2001. Workability test method for metals applied to examine a workability measure (plastic limit) for clays. *Applied clay science*, 20(1-2), 53-63. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00042-4).

Braungart, M., McDonough, W., 2005. *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things*. Ed. McGraw-Hill, pp.186. Madrid (Spain). ISBN: 84-481-4295-0.

Chabannes, M., Bénézet, J.C., Clerc, L., Garcia-Diaz, E., 2014. Use of raw rice husk as natural aggregate in a lightweight insulating concrete: An innovative application. *Construction and Building Materials*, 70, 428-438. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.025>.

Chandra, S., Berntsson, L., 2002. *Lightweight aggregate concrete*, Science, Technology and Applications. Ed Noyes Publ. Norwich, New York, USA. ISBN: 0-8155-1486-7.

Comisión Europea, 2020. Un nuevo plan de acción de economía circular para una Europa más limpia y competitiva; COM, 98 final; Comisión de las Comunidades Europeas: Bruselas, Bélgica.

Coungny, G., 1990. Specifications for clayey raw materials used to produce expanded lightweight aggregates. *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol*, 41(1), 47-55. <https://doi.org/10.1007/BF02590206>.

Cubaud, J.C., Murat, M., 1969. Fabricación industrial de arcilla expandida. *Materiales de construcción*, (133), 5-16.

Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance). *Off. J. Eur. Union*, 22/11/2008.

Dondi, M., Cappelletti, P., D'amore, M., De Gennaro, R., Graziano, S. F., Langella, A., Zanelli, C., 2016. Lightweight aggregates from waste materials: Reappraisal of expansion behavior and prediction schemes for bloating. *Construction and Building Materials*, 127, 394-409. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.111>.

Dunham, H., 1965. Ceramic processes employed in the manufacture of lightweight aggregates from clay menerals. *Chemistry and Industry*, (29), 1274.

Ehlers, E.G., 1958. The mechanism of lightweight aggregate formation. *Am. Ceram. Soc. Bull*, 37(2), 95-99.

ESCSI, 2018. Expanded Shale, Clay and Slate Institute, Applications. <https://www.escsi.org/applications/> (accessed 20 August 2018).

FdA, 2022. Federación de Áridos. <https://aridos.info/el-sector-de-los-aridos-en-2019-y-perspectivas-2020/> (Consultado el 31 de enero de 2022)

Gerritse, A., 1981. Design considerations for reinforced lightweight concrete. *Int. J. Cem. Compos. Lightweight Concrete*. 3 (1), 57-69.

Guggenheim, S., Martin, R.T., 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 43(2), 255-256. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>.

Güneyisi, E., Gesoğlu, M., Altan, İ., Öz, H.Ö., 2015. Utilization of cold bonded fly ash lightweight fine aggregates as a partial substitution of natural fine aggregate in self-compacting mortars. *Construction and Building Materials*, 74, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.021>.

Huang, S.C., Chang, F.C., Lo, S.L., Lee, M.Y., Wang, C.F., Lin, J.D., 2007. Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash. *Journal of hazardous materials*, 144(1-2), 52-58. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.094>.

Kim, Y., Ryu, Y., Jeon, H., Lee, G.K., Kang, S., Kim, J., Lee, S.G., 2010. Study of the plasticity of lightweight aggregate green bodies including bottom ash. *Journal of Ceramic Processing Research*, 11(2), 225-232. <https://doi.org/10.36410/jcpr.2010.11.2.225>.

Kwek, S.Y., Awang, H., 2021. Utilization of industrial waste materials for the production of lightweight aggregates: a review. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 10(6), 353-381. <https://doi.org/10.1080/21650373.2021.1891583>.

Lett, L.A., 2014. Global threats, waste recycling and the circular economy concept. *Rev. Argent. Microbiol.* 46 (1), 1-2. [https://doi.org/10.1016/S0325-7541\(14\)70039-2](https://doi.org/10.1016/S0325-7541(14)70039-2).

Mackenzie, K.J.D., Welter, M., 2014. Geopolymer (aluminosilicate) composites: synthesis, properties and applications. In *Advances in ceramic matrix composites* (pp. 545-568). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857098825.3.445>.

Monteiro, S.N., Vieira, C.M.F., 2014. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. *Construction and Building Materials*, 68, 599-610. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.006>.

Moreno-Maroto, J.M., Alonso-Azcárate, J., 2017. Plastic limit and other consistency parameters by a bending method and interpretation of plasticity classification in soils. *Geotech. Test. J.*, 40(3), 467-482. <https://doi.org/10.1520/GTJ20160059>.

Moreno-Maroto, J.M., Cobo-Ceacero, C.J., Uceda-Rodríguez, M., Cotes-Palomino, T., García, C.M., Alonso-Azcárate, J., 2020. Unraveling the expansion mechanism in lightweight aggregates: Demonstrating that bloating barely requires gas. *Construction and Building Materials*, 247, 118583. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118583>.

Moreno-Maroto, J.M., González-Corrochano, B., Alonso-Azcárate, J., Rodríguez, L., Acosta, A., 2017a. Manufacturing of lightweight aggregates with carbon fiber and mineral wastes. *Cement and Concrete Composites*, 83, 335-348. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.001>.

Moreno-Maroto, J.M., González-Corrochano, B., Alonso-Azcárate, J., Rodríguez, L., Acosta, A., 2017b. Development of lightweight aggregates from stone cutting sludge, plastic wastes and sepiolite rejections for agricultural and environmental purposes. *Journal of Environmental Management*, 200, 229-242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.085>.

Nor, A.M., Yahya, Z., Abdullah, M.M.A.B., Razak, R.A., Ekaputri, J.J., Faris, M.A., Hamzah, H.N., 2016. A review on the manufacturing of lightweight aggregates using industrial by-product. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 78, p. 01067). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20167801067>.

Pascal, M., corso, M., Chanel, O., Declercq, C., Badaloni, C., Cesaroni, G., Aphekom Group., 2013. Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: results of the Aphekom project. *Science of the Total Environment*, 449, 390-400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.077>.

PEMAR, 2015. Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos 2016-2022, resolución de 16 de noviembre de 2015, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural. BOE, núm. 297, 12/12/2015.

Peyne, J., Gautron, J., Doudeau, J., Rossignol, S., 2018. Development of low temperature lightweight geopolymer aggregate, from industrial Waste, in comparison with high temperature processed aggregates. *Journal of Cleaner Production*, 189, 47-58. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.038>.

Ramamurthy, K., Harikrishnan, K. I., 2006. Influence of binders on properties of sintered fly ash aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 28(1), 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.06.005>.

Riley, C.M., 1951. Relation of chemical properties to the bloating of clays. *Journal of the American ceramic society*, 34(4), 121-128. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11619.x>.

Sembenelli, P., 1966. Los límites de Atterberg y su significado en la industria cerámica y ladrillera. *Materiales de construcción*, (124), 5-16. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.1966.v16.i124.1695>.

Shafigh, P., Jumaat, M.Z., Mahmud, H., 2010. Mix design and mechanical properties of oil palm shell lightweight aggregate concrete: a review. *International journal of the physical sciences*, 5(14), 2127-2134. <https://doi.org/10.5897/IJPS.9000373>.

Tuncel, E.Y., Pekmezci, B.Y., 2018. A sustainable cold bonded lightweight PCM aggregate production: Its effects on concrete properties. *Construction and Building Materials*, 181, 199-216. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.269>.

UNE EN 13055-1:2003; Áridos Ligeros. Parte 1: Áridos Ligeros Para Hormigón, Mortero e Inyectado. UNE Normalización Española: S.n.; AENOR: Madrid, Spain, 2003

UNE EN 13055-2:2005; Áridos Ligeros. Parte 2: Áridos Ligeros Para Mezclas Bituminosas, Tratamientos Superficiales y Aplicaciones en Capas Tratadas y no Tratadas. s.l.: UNE Normalización Española; AENOR: Madrid, Spain, 2005.

United Nations Environment Programme, 2021. Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a Zero-emission, Efficient and Resilient Buildings and Construction Sector. Nairobi

Velasco, P.M., Ortíz, M.M., Giró, M.M., Velasco, L.M., 2014. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material—A review. *Construction and Building materials*, 63, 97-107. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.03.045>.

Vitorino, N., Freitas, C., Ribeiro, M.J., Abrantes, J.C.C., Frade, J.R., 2014. Extrusion of ceramic emulsions: Plastic behavior. *Applied clay science*, 101, 315-319. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.021>.

Wang, D., Cui, C., Chen, X.F., Zhang, S., Ma, H., 2020. Characteristics of autoclaved lightweight aggregates with quartz tailings and its effect on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 262, 120110. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120110>.

Weinecke, M.H., Faulkner, B.P., 2002. Production of lightweight aggregate from waste materials. *Min. Eng.*, 54 (11), 39-43. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)70436-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)70436-9).

Xu, Y., Jiang, L., Xu, J., Li, Y., 2012. Mechanical properties of expanded polystyrene lightweight aggregate concrete and brick. *Construction and Building Materials*, 27(1), 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.030>.

Zhang, L., 2013. Production of bricks from waste materials—A review. *Construction and building materials*, 47, 643-655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>.

Capítulo II.

Evaluación operativa y tecnológica de arcillas del sur de Europa para la producción de áridos ligeros expandidos

Moreno-Maroto, J. M., Uceda-Rodríguez, M., Cobo-Ceacero, C. J., Cotes-Palomino, T., Martínez-García, C., & Alonso-Azcárate, J. (2020). Studying the feasibility of a selection of Southern European ceramic clays for the production of lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*, 237, 117583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117583>.

Abstract

Nine clays traditionally used in the ceramic brick and tile sector in Southern Europe were evaluated for the production of lightweight aggregates: four from Spain, three from Portugal and two from Italy. The clays' suitability was thoroughly examined according to their capacity for pelletizing, their tendency to burst during heating, the firing temperature and their technological properties. A greater proportion of phyllosilicates over non-plastic components is directly related to the bursting of the pellets during preheating. Increased sand contents and $\text{SiO}_2/(\sum \text{Flux} = \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ratios are connected to higher firing temperatures, the opposite occurring with the MgO percentage. Those clays with a higher iron content (highlighting in this study the two Italian clays and the Spanish red one) would be more optimal for the development of an expanded structure. The findings of this work show that Southern Europe holds clay deposits with enormous potential in the production of lightweight aggregates. In particular, the red clay from the Zocca deposit (Italy) is remarkable for its excellent characteristics for the production of expanded lightweight aggregates (bloating index of 24.4 % and loose bulk density of 0.47 g/cm³). These raw materials could have a new market line due to the multiple applications of lightweight aggregate in construction (lightweight concrete), horticulture as well as in civil and environmental engineering.

Capítulo III.

**Estudio sobre el mecanismo de expansión
en los áridos ligeros: demostrando que el
proceso de expansión apenas requiere gas**

Moreno-Maroto, J. M., Cobo-Ceacero, C. J., Uceda-Rodríguez, M., Cotes-Palomino, T., García, C. M., & Alonso-Azcárate, J. (2020). Unraveling the expansion mechanism in lightweight aggregates: Demonstrating that bloating barely requires gas. *Construction and Building Materials*, 247, 118583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118583>.

Abstract

Lightweight aggregate bloating process has been studied by a simple experiment using an archetypal clay to know the actual amount of gas involved in expansion. Considering the relationship between gas loss (LOI) and volumetric changes over time, three main stages are identified: 1) a preheating stage of massive gas loss (close to 80% of the total) with hardly any volumetric change; 2) a very brief transition stage, in which sintering (shrinkage) and closed (micro)porosity formation begin, accompanied by a sudden gas loss (close to 100% of the total); 3) the bloating stage itself, in which an appropriate viscosity is reached, allowing the available residual gas (< 0.1 wt %) to increase the aggregate volume due to the growth in size of the micropores formed in the transition phase and probably also to the development of new porosity. Therefore, the proportion of gas-generating components estimated to obtain a highly expanded lightweight aggregate would be much lower than previously thought: e.g., only 0.06 to 0.2% of carbonates (calcite or dolomite) or 0.2 to 1% of Fe_2O_3 would actually be involved in bloating. These results suggest that obtaining an adequate viscosity appears to be much more decisive for bloating than gas release capacity.

Capítulo IV.

Reciclaje de alperujo como componente clave en la sinterización de áridos ligeros

Moreno-Maroto, J. M., Uceda-Rodríguez, M., Cobo-Ceacero, C. J., de Hoces, M. C., Martín-Lara, M. Á., Cotes-Palomino, T., & Martínez-García, C. (2019). Recycling of ‘alperujo’ (olive pomace) as a key component in the sintering of lightweight aggregates. *Journal of Cleaner Production*, 239, 118041. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118041>.

Abstract

The current environmental problems that threaten our society can only be mitigated with a radical change in the paradigm of production and consumption. Recycling waste is a key element in this. This work has focused on the valorization of a widely spread agricultural waste: the so-called ‘alperujo’ (olive pomace). For the first time, olive pomace (OP) has been used as a component in the manufacture of lightweight aggregates (LWAs). Mixtures with 0, 1.25, 2.5, 5 and 10 wt % OP have been prepared from three different clays. The research results show that the addition of OP in low proportions (mainly 2.5 %) is more positive to achieve aggregate bloating, pore formation and a lighter structure. The high calorific value of OP also helps to reduce the firing temperature significantly, which would result in energy savings. In the same way, bloating would be favored with the increase of the time and the temperature, especially with this last one. The materials obtained have excellent properties, which would indicate that the recycling of olive pomace can be an excellent alternative in the manufacture of LWAs.

Capítulo V.

Efecto de la adición de residuos orgánicos (polvo de corcho, cáscara de frutos secos, posos de café y lodos de papel) en arcillas para obtener áridos ligeros expandidos

Cobo-Ceacero, C. J., Moreno-Maroto, J. M., Guerrero-Martínez, M., Uceda-Rodríguez, M., López-García, A. B., Martínez-García, C., & Cotes-Palomino, M. T. (2022). Impact of the addition of organic wastes (cork powder, nutshell, coffee grounds and paper sludge) in clays to obtain lightweight aggregates. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.02.007>.

Abstract

Four organic solid wastes (coffee grounds, ground nut shell, paper money sewage sludge and cork powder) have been investigated as bloating inducing agents in lightweight aggregate (LWA) manufacturing when mixed in small proportions (2.5 wt.%) with three types of clays. The pellets obtained were fired in a rotary kiln at the maximum feasible temperature for 4 min. A similar impact was observed both in the working conditions and in the properties of the LWAs, showing that the differences between said residues are not as decisive as those of the clays to which they are added. The organic wastes have played a crucial role in achieving reducing conditions inside the aggregate. Thus, their addition has led to substantial improvements both from an operational point of view, lowering the working temperature, and from a technological perspective, favoring bloating and the development of a highly porous and lightweight structure. Leachate studies have shown that the LWAs meet the regulatory limits. The outcomes of this investigation show that, in line with the precepts of the Circular Economy, the recovery of organic wastes of different nature can have a place in the production of environmentally friendly LWAs.

Capítulo VI.

Evaluación comparativa del ciclo de vida de áridos ligeros fabricados a partir de residuos

Uceda-Rodríguez, M., Moreno-Maroto, J. M., Cobo-Ceacero, C. J., López-García, A. B., Cotes-Palomino, T., & Martínez-García, C. (2022). Comparative Life Cycle Assessment of lightweight Aggregates Made from Waste—Applying the Circular Economy. *Applied Sciences*, 12(4), 1917. <https://doi.org/10.3390/app12041917>.

Abstract

The application of Life Cycle Assessment in the construction sector can be a very useful tool to reduce the environmental impact generated by the sector. In order to quantify the improvement in environmental terms with the use of artificial lightweight aggregates (LWA) manufactured with waste, in this work, we conducted a comparative evaluation of the life cycle of LWAs for a total of five different scenarios: LWAs obtained in a traditional way, i.e., using exclusively clay in their manufacture (Spanish blond clay, Portuguese red clay and Portuguese blond clay), and LWAs manufactured with four different wastes, with a partial substitution of 2.5% for each of the clays per waste (almond and hazelnut shells, sludge from the purification of paper money, cork dust and coffee grounds). The functional unit was set as the production of 1 kilo of lightweight aggregates and the CML 2000 methodology and the SimaPro software were used. The results obtained in this research allow us to conclude that the addition of organic wastes showed a slightly higher environmental performance than the conventional system, the LWAs manufactured with almond and hazelnut shells being the most environmentally friendly option, with reductions of more than 30% in some cases, followed by the LWAs manufactured with coffee grounds. On the other hand, the addition of paper sewage sludge and cork dust represents minimal environmental optimization.

Capítulo VII.

Evaluación de los beneficios medioambientales asociados a la adición de alperujo de aceituna en la fabricación de áridos ligeros

Uceda-Rodríguez, M., López-García, A. B., Moreno-Maroto, J. M., Cobo-Ceacero, C. J., Cotes-Palomino, M. T., & Martínez García, C. (2020). Evaluation of the environmental benefits associated with the addition of olive pomace in the manufacture of lightweight aggregates. *Materials*, 13(10), 2351.
<https://doi.org/10.3390/ma13102351>.

Abstract

A Life Cycle Assessment (LCA) using SimaPro software has been carried out concerning the manufacture of artificial lightweight aggregates (LWAs). The study aims to evaluate the changes in the environmental impact when an additive of residual origin, specifically olive pomace (OP), is added following the principles of the Circular Economy. This residue (commonly known as alperujo) was used as a substitute for clay in 1.25, 2.5 and 5 wt %. The environmental impact related to the use of olive pomace in the mixture was estimated using the CML 2000 methodology, yielding improvements of 3.8%, 7.7% and 15.3% for 1.25, 2.5 and 5 wt % OP added, respectively. Optimum addition results are in the range of 1.25 and 2.5 wt % OP. In this way, the reduction of emissions associated with LWA manufacture would be favored without negatively affecting the technological properties of the resulting material

Capítulo VIII.

Resultados y Discusión

En este capítulo se realiza un resumen de los resultados más relevantes contenidos en los artículos presentados con antelación, junto con la discusión de los mismos. Para ello, se divide en cuatro apartados, el punto uno y dos corresponde a los capítulos II y III, respectivamente, el punto tres incluye los capítulos IV, VII y, por último, el punto cuatro engloba los capítulos V y VI.

1. Evaluación operativa y tecnológica de arcillas del sur de Europa para la producción de áridos ligeros expandidos

Las nueve arcillas estudiadas presentan una distribución granulométrica muy fina, con un diámetro medio de partícula y un d_{50} del orden de 20 μm y 10 μm , respectivamente. IR es la muestra más fina, con solo un 1,1% de arena y un tamaño medio de 9,1 μm , mientras que la más gruesa es PR, con un porcentaje de arena del 16,1% y un tamaño medio de 30,3 μm . La granulometría de las muestras junto con su mineralogía rica en filosilicatos favorece que la plasticidad sea adecuada para una correcta extrusión y peletizado. Únicamente la arcilla portuguesa PR mostró mayores dificultades en este aspecto, lo que podría deberse a su distribución granulométrica algo más gruesa al presentar mayor contenido de arena.

Durante la etapa de precalentamiento, se ha comprobado como una mayor proporción de filosilicatos sobre componentes no plásticos está directamente relacionada con el estallido de los áridos. Cabe señalar que las cuatro muestras en las que se tuvo que prolongar el tiempo de precalentamiento más allá de 1 min (SR, PY1, PY2 e IR) presentan filosilicatos como componentes principales, por lo que las fases que podrían actuar como desengrasantes (por ejemplo, cuarzo, calcita, dolomita, feldespatos o plagioclasas) serían minoritarias o incluso trazas. Teniendo esto en cuenta, es probable que las partículas de arcilla formen una microestructura muy cerrada tras el proceso de humectación y peletizado de los gránulos de estas muestras. Si el precalentamiento se realiza muy rápidamente, los gases generados podrían haber encontrado importantes dificultades para salir al exterior, provocando un aumento de la presión interna y el correspondiente estallido. Por lo tanto, cantidades significativas de otros minerales no plásticos, como calcita o cuarzo en cantidades significativas, podrían haber ayudado a evitar que los

gránulos estallen durante tiempos cortos de precalentamiento, probablemente porque los gases podrían haber escapado más fácilmente a través de una microestructura más porosa.

Otro aspecto importante es la temperatura a la que se debe calentar el material en la fabricación de áridos ligeros, ya que, a mayor temperatura, mayor coste energético, económico y medioambiental. Las temperaturas de cocción oscilaron entre 1175°C y 1210°C. Sin embargo, dos de las arcillas portuguesas requirieron temperaturas significativamente más altas: PY1 (1300°C) y PR (1350°C). Para saber qué factores influyen en la temperatura de trabajo, se ha representado esta variable con respecto al resto de parámetros estudiados. Las tres variables que presentan mayores correlaciones son la proporción de arena ($R^2 = 0.9159$), la relación $\text{SiO}_2/\Sigma\text{Flux}$ ($R^2 = 0.9193$) y el contenido de MgO ($R^2 = 0.7154$). Estos resultados indicarían que cuanto mayor sea el contenido de partículas con un diámetro $> 63 \mu\text{m}$ (arena), se necesita una temperatura mayor para alcanzar las condiciones óptimas de sinterización (Fig. 8.1a).

Con la relación $\text{SiO}_2/\Sigma\text{Flux}$ también se produce un aumento de la temperatura a medida que aumenta dicho parámetro (Fig. 8.1b). Este hecho está relacionado con la situación anterior ya que la arena de las muestras podría ser mayoritariamente rica en cuarzo según los resultados XRD. Con respecto al MgO, parece favorecer una reducción de la temperatura de cocción en las arcillas estudiadas (Fig. 8.1c), lo cual está respaldado por la literatura, que señala que el MgO es un fundente cuyo origen puede estar directamente relacionado con la presencia de minerales ricos en Mg, como la dolomita (Umadevi et al., 2009). Este último punto coincide con el hecho de que las tres muestras libres de dolomita en este estudio (las arcillas portuguesas) requirieron las temperaturas de sinterización más altas.

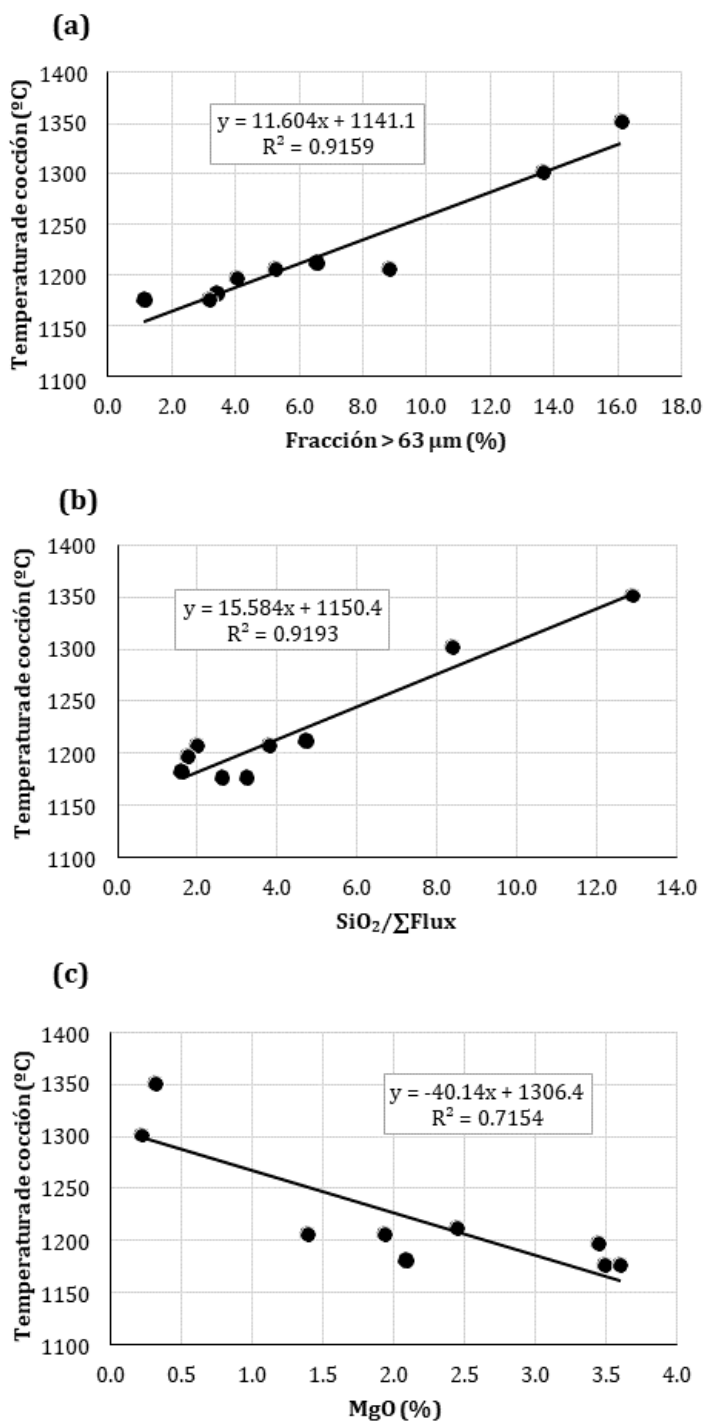
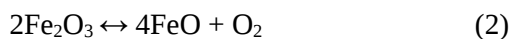
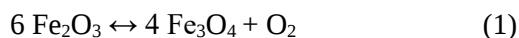


Figura 8.1. Relación entre la temperatura de cocción utilizada para sinterizar los LWAs y: (a) el porcentaje de arena de las arcillas; (b) la relación $\text{SiO}_2/\Sigma\text{Flux}$; (c) el porcentaje de MgO.

De acuerdo con Riley (1951) y Ehlers (1958), el árido ligero expandido se forma debido al desarrollo de una fase bastante viscosa que es capaz de atrapar los gases liberados por la alteración/descomposición térmica de algunos minerales y/o especies orgánicas. Según los resultados de LOI durante la etapa de precalentamiento (LOI_{preh}) y la etapa de cocción (LOI_{fire}), se puede observar que los segundos son claramente superiores (tabla 8.1). Esto sugiere que el hecho de que algunas arcillas no expandieran (SW-1180, SY-1205, PR-1350 y PY1-1300) no se debe a la ausencia de gases durante la etapa de sinterización. Sólo en el caso de PY1-1300, la diferencia de LOI entre la cocción y el precalentamiento es muy baja (8,3% frente a 7,3%, respectivamente), lo que podría hacer pensar que la ausencia de expansión estaría condicionada por un déficit de gas. Sin embargo, en las muestras SR-1175 y PY2-1210 esta diferencia también es muy estrecha (6,0% frente a 4,0% y 6,6% frente a 5,0%, respectivamente) y, por el contrario, estas variedades sí han expandido. Este hecho, puede ser un indicador de que, en realidad, y contrariamente a lo que se cree, el volumen de gases involucrado en la formación de poros en los áridos ligeros es muy bajo. Sin embargo, es destacable que las arcillas correspondientes a las variedades que más expanden (SR-1175, PY2-1210, IR-1175 e IB-1195) presentan los mayores porcentajes de hierro (5,4-7,7%), mostrando que los óxidos de este metal juegan un papel clave en el proceso de expansión (Toyama y Kawamura, 1971). Aquellas arcillas con mayor contenido en hierro (destacando en este estudio las dos arcillas italianas y la roja española) serían más óptimas para el desarrollo de una estructura porosa. Esto puede estar asociado a que en el interior del árido podrían existir condiciones particularmente reductoras que favorecerían la transformación de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 y/o FeO de acuerdo con Park et al., (2005) y Wie et al., (2020) según las siguientes reacciones:



Por tanto, las dos posibles razones de la falta de expansión en algunos de los áridos serían: i) que la viscosidad de la matriz mineral no fuera la adecuada (muy probablemente por su composición química) o ii) aunque la viscosidad alcanzada fuera la adecuada para retener gases, esta viscosidad se desarrolló después de que los gases escaparon al exterior.

Tabla 8.1. LOI obtenido en el horno rotatorio (%), pérdida por ignición durante la etapa de precalentamiento (LOI_{preh}) y cocción (LOI_{firing}).

Nombre árido	LOI _{rotary kiln} (%)	
	LOI _{preh}	LOI _{firing}
SW-1180	4.2	19.8
SY-1205	3.6	10.7
SR-1175 ^a	4.4	6.0
SB-1205	3.0	15.6
PR-1350	2.6	6.1
PY1-1300	7.3	8.6
PY2-1210 ^a	5.0	6.6
IR-1175	5.2	12.4
IB-1195	1.7	15.9

Tabla 8.2. Evaluación cualitativa basada en la aptitud de las arcillas para el proceso de fabricación y sus principales propiedades tecnológicas. Donde: M- = Muy Mal; M = Mal; R = Regular; B = Bien; B+ = Muy Bien. En negrita las muestras que mostraron mejor valoración.

Nombre Arcilla	Fabricación			Propiedades tecnológicas ^a			
	Pelletización	Prevención estallidos	T ^a cocción	Expansión	Densidad	Resistencia aplastamiento	Evaluación global ^b
SW	B	B+	B+	M-	M	B+	M
SY	B+	B+	B	M	M	B+	M
SR	B	M-	B+	B	B	R	R ^c
SB	B	B+	B	R	B	B	B
PR	R	B+	M-	M	M-	B	M-
PY1	B+	R	M-	M-	M-	B+	M-
PY2	B+	M-	B	B	B	B	R ^c
IR	B+	R	B+	B+	B+	R	B+
IB	B	B+	B+	B	B	R	B

^a No se incluye la absorción de agua porque su idoneidad depende del uso final del árido.

^b Evaluación global que prioriza las propiedades tecnológicas sobre la idoneidad de fabricación.

^c Aunque las propiedades de los áridos son buenas, el problema asociado al estallido de los pellets hace que su sinterización sea muy complicada. Por tanto, la valoración global no es buena.

Una vez caracterizados los áridos obtenidos para cada tipo de arcilla, se ha realizado una valoración general de las arcillas como materias primas para la fabricación de LWAs (Tabla 8.2), las arcillas españolas SW y SY y las portuguesas PR y PY1 no serían adecuadas para la producción de áridos ligeros según el protocolo seguido en esta investigación, principalmente porque su densidad es significativamente superior a la establecida en la normativa europea UNE EN 13055-1 (2003) que establece que un árido se considera ligero siempre que su ρ_b sea $< 1,20 \text{ g/cm}^3$ o su ρ_{rd} sea $< 2,00 \text{ g/cm}^3$. En el

caso de las arcillas SR y PY2, aunque las propiedades tecnológicas de sus áridos ligeros son satisfactorias, su marcada tendencia a estallar durante el precalentamiento las haría inadecuadas para la fabricación de áridos ligeros según el procedimiento seguido. Sólo tres arcillas son aptas según esta investigación para la producción de áridos ligeros: la negra española, SB, y las dos italianas, IB (también negra) e IR (roja), destacando esta última (Tabla 8.2). Su árido (IR-1175) presenta un índice de expansión (BI) del 24,4% y una densidad aparente suelta (ρ_b) de 0,47 g/cm³, densidad muy baja debido a la gran expansión experimentada, por lo que esta arcilla podría tener un gran potencial en el mercado de los áridos ligeros.

2. Mecanismo de expansión del árido ligero

Se ha investigado el proceso de expansión del árido ligero utilizando una arcilla roja italiana (IR), ya estudiada en el apartado anterior, con muy buenas aptitudes para la fabricación de áridos ligeros con la finalidad de conocer la cantidad real de gas involucrado en la expansión. El LOI total de la arcilla obtenido en mufla durante 24 horas es de 9.9%. Al final de los 3 min de la etapa de precalentamiento los áridos experimentaron una pérdida de peso del 7,9% (aproximadamente el 80% del total), mientras que, en la etapa de cocción, en tan sólo 5 s, el LOI asciende al 9,4% (> 95% del total) y a partir de los 10 s el LOI es del mismo orden que el obtenido en mufla durante 24 h. Esto sugiere que en sólo 10 s de cocción en la sección central (+3 min de precalentamiento), se ha liberado prácticamente todo el gas posible de la muestra. En este momento también se observa una ligera contracción de los áridos (BI = -1,2%). Según la teoría en la que se ha basado hasta ahora el mecanismo de expansión de los áridos ligeros, el material no debería poder expandirse porque casi todos sus gases se han “perdido” antes de alcanzar las condiciones de viscosidad adecuadas para atraparlos. Sin embargo, en contra de lo esperado, los áridos expanden durante los tiempos de permanencia posteriores, aunque prácticamente el 100% de los gases han sido liberados al exterior (Fig. 8.2 y 8.3). El primer valor positivo de BI se registra en sólo 30 s (BI = 3,2%). Estos valores crecen rápidamente con el tiempo de permanencia, alcanzando su máximo a los 30 min (BI = 34,2%).

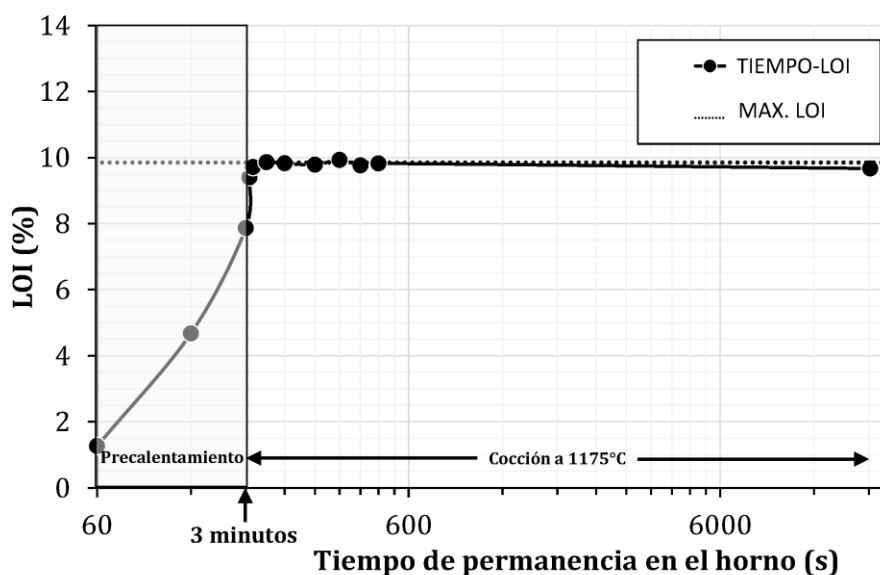


Figura 8.2. Evolución de la pérdida por ignición (LOI) con respecto al tiempo de permanencia en el horno.

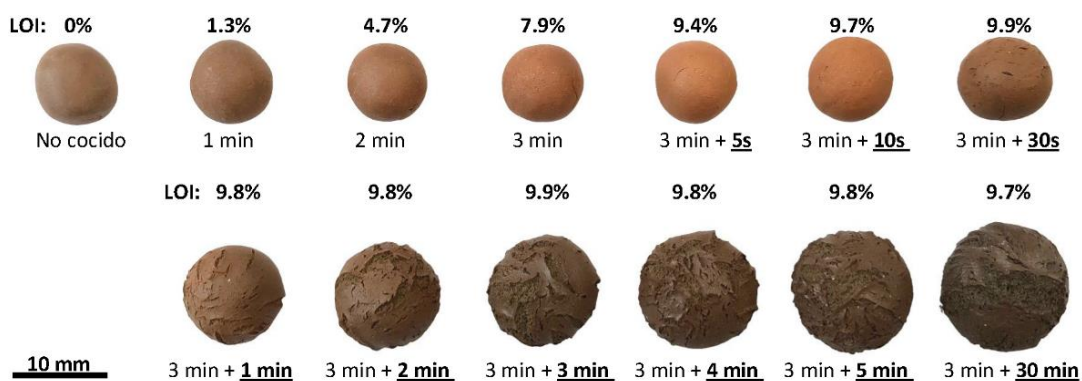


Figura 8.3. Evolución del aspecto externo y del LOI de los áridos en función del tiempo de permanencia en el horno. El primer tiempo indicado se refiere al precalentamiento y el segundo (en negrita) hace referencia al tiempo de cocción en el centro del horno. Las imágenes se han tomado con un microscopio digital Dino-Lite AM7915MZT.

Evidentemente, la expansión de los áridos se ha producido por el desarrollo de porosidad en su interior, principalmente de tipo cerrado, que alcanza valores en torno al 70% para los tiempos de cocción más largos. Esto a su vez ha llevado a una disminución en la absorción y en la densidad. Por ejemplo, la densidad aparente suelta (ρ_b) es ligeramente superior a 1,2 g/cm³ durante 1 min de precalentamiento, reduciéndose a casi 0,4 g/cm³ cuando la cocción dura 30 min.

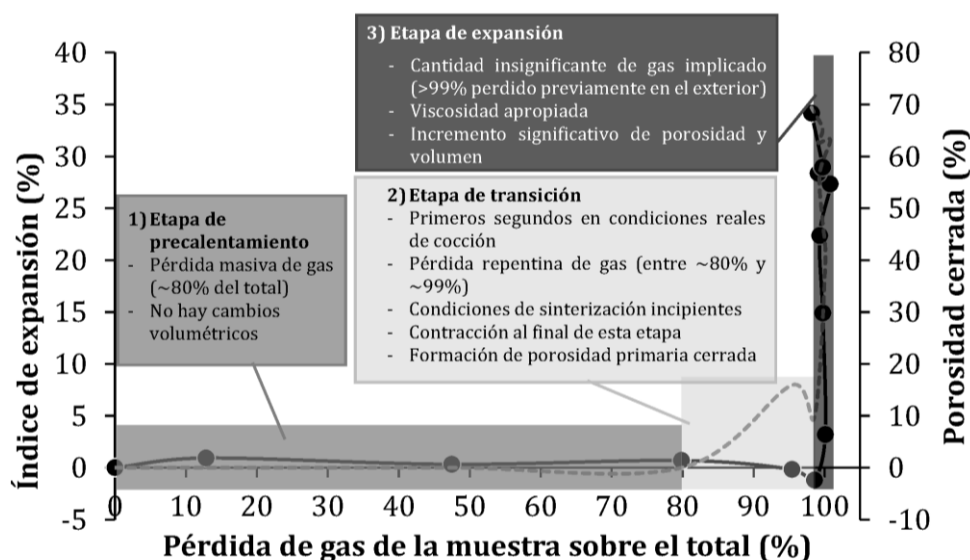


Figura 8.4. Relación entre el índice de expansión, la porosidad cerrada y el porcentaje de gas liberado sobre el total posible: identificación de las etapas observadas durante el proceso de expansión a partir de los datos obtenidos.

Considerando la relación entre la pérdida de gas (LOI) y los cambios volumétricos en el tiempo, se identifican tres etapas principales (Fig. 8.4):

- 1- Una etapa de precalentamiento con pérdida masiva de gas (cerca del 80% del total) sin apenas cambio volumétrico.
- 2- Una etapa de transición muy breve, en la que se inicia la sinterización (contracción volumétrica) y la formación de (micro)porosidad cerrada, acompañada de una pérdida brusca de gas (cerca del 100% del total).

- 3- La propia etapa de expansión, en la que se alcanza una viscosidad adecuada, permitiendo que el gas residual disponible ($< 0,1\%$ en peso) aumente el volumen del árido debido al crecimiento de tamaño de los microporos formados en la fase de transición y, probablemente, también al desarrollo de nueva porosidad.

Estos resultados sugieren que la obtención de una viscosidad adecuada parece ser mucho más decisiva para la expansión que la capacidad de liberación de gases.

3. Optimización del uso de aditivos orgánicos (alperujo de aceituna) en la fabricación de áridos ligeros y beneficios ambientales asociados

Se ha utilizado alperujo de aceituna (OP) en distintas proporciones como componente en la fabricación de áridos ligeros (LWAs) a partir de tres arcillas diferentes (SW, SY y SB). Los resultados de la investigación muestran que la adición de OP ha favorecido una disminución importante de la temperatura de cocción, lo que se representa visualmente en la Fig. 8.5. Mientras que en SW apenas ha afectado (sólo supondría una disminución de 5°C al añadir un 10% de OP), en SY y SB la temperatura se ha reducido en 25°C y 15°C , respectivamente. Esta disminución de la temperatura de trabajo puede deberse a dos factores: i) la descomposición exotérmica del alperujo de aceituna puede haber provocado que las condiciones de fusión incipiente del material se alcancen a temperaturas más bajas como consecuencia de la energía extra liberada por su descomposición; ii) la sinterización en condiciones deficientes en oxígeno (típicas de la producción de LWAs) podría haber ido acompañada de una combustión incompleta de OP, acentuando así las condiciones reductoras dentro del árido. Esto podría haber llevado a la reducción de Fe_2O_3 para formar FeO , el cual actuaría como fundente, provocando una disminución de la temperatura de trabajo (Lee, 2016).

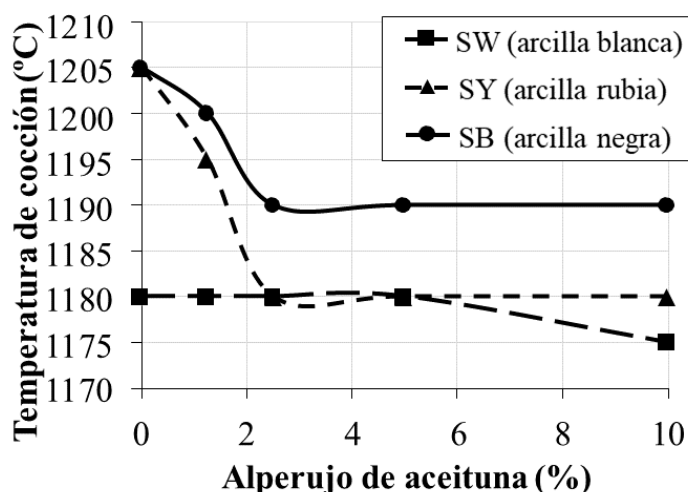


Figura 8.5. Temperatura de cocción utilizada en función de la arcilla y del porcentaje de alperujo.

La adición de OP en bajas proporciones (principalmente 2,5%) es más positiva para conseguir la expansión de los áridos y la formación de una estructura más ligera (Fig. 8.6). En el caso de SB, cuando no se agrega OP, el material es capaz de expandir y desarrollar una estructura porosa. Sin embargo, la adición del residuo ha supuesto la pérdida de capacidad expansiva, incluso en bajas proporciones. Algo parecido sucede para las arcillas SY y SW, ya que estas expanden cuando se añaden pequeñas cantidades de OP, pero tienden a contraer cuando no se añade OP o la adición es mayor al 2.5%.

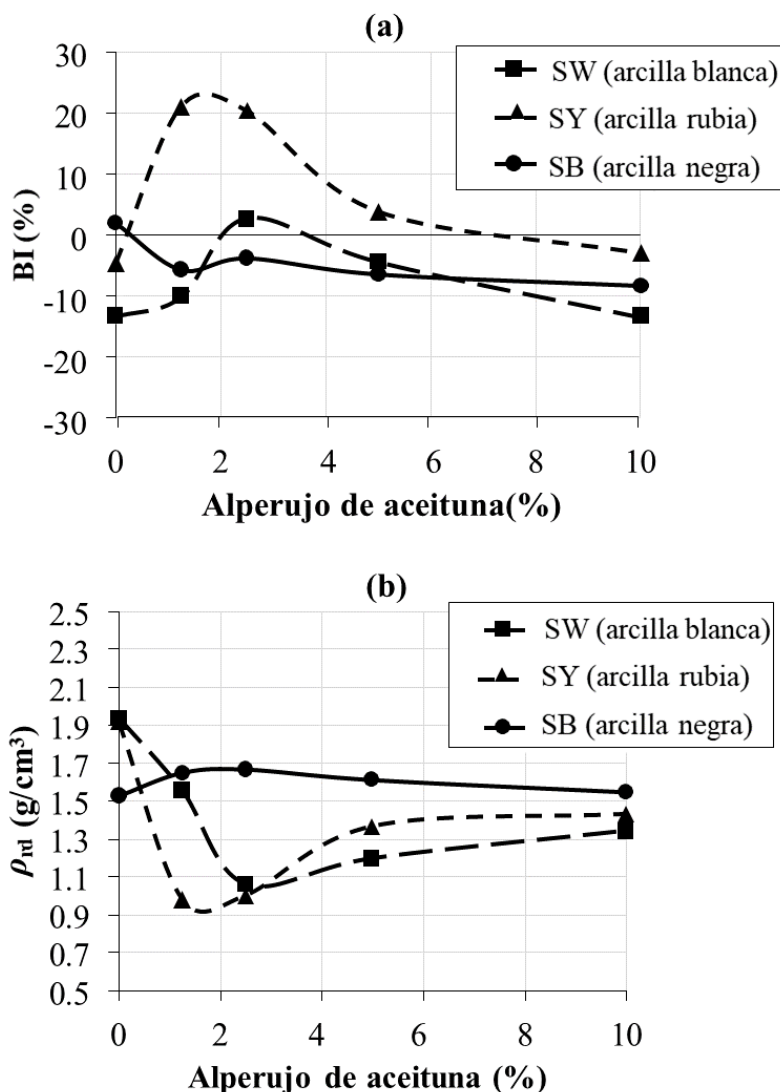


Figura 8.6. Impacto del porcentaje de alperujo de aceituna en: (a) el índice de expansión (BI); (b) la densidad seca en horno (ρ_{rd})

Tras estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de cocción sobre una mezcla compuesta por SY y un 2.5% en peso de OP, se ha observado que la temperatura de cocción es un factor más determinante que el tiempo. Esto se puede ver a simple vista en la Fig. 8.7, donde los cambios de volumen y estructura son más notorios con el aumento de la temperatura que con el tiempo de cocción para esa misma temperatura. Así, a 1140°C los LWAs obtenidos a distintos tiempos de cocción apenas presentan cambios

volumétricos (BI del orden de 0-1%), observándose que la densidad se mantiene más o menos constante con valores de ρ_{rd} cercanos a 1,6 g/cm³. A 1160°C la densidad de los LWAs es menor que la registrada a 1140 °C, especialmente a medida que aumenta el tiempo de cocción. Esto se debe al desarrollo de una estructura más porosa y una tendencia a expandirse, especialmente a los 16 min (BI = 10%). Cuando se utiliza la temperatura más alta, 1180 °C, hay un mayor desarrollo de porosidad junto con importantes aumentos volumétricos y una marcada disminución de la densidad, especialmente cuando el tiempo de permanencia se amplía a 16 min. Así, la cocción a 1180 °C a 16 min ha dado como resultado el árido más ligero y expandido de todos los desarrollados en este estudio (ρ_{rd} = 0,92 g/cm³; BI = 25,6%).

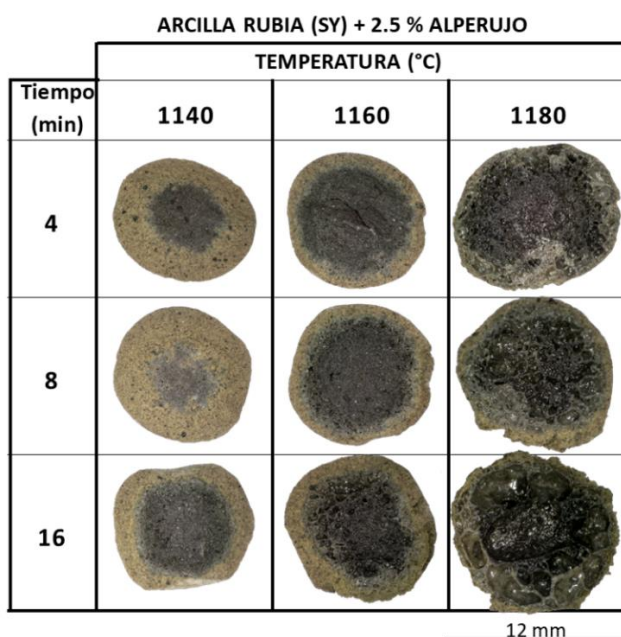


Figura 8.7. Sección transversal de los áridos ligeros sinterizados a partir de la mezcla de arcilla rubia (SY) + 2,5 % en peso de alperujo de aceituna en función de la temperatura de cocción (1140, 1160, 1180°C) y del tiempo aplicado (4, 8, 16 min).

Los resultados de la evaluación ambiental asociada a la adición de alperujo de aceituna (OP) en la fabricación de áridos ligeros indican que la incorporación de este residuo es beneficiosa en cuanto a la reducción del impacto ambiental frente al generado por los áridos compuesto solo de arcilla. Así, el uso de alperujo de aceituna, en este caso

estimado mediante la metodología CML 2000, arroja mejoras del 3,8%, 7,7% y 15,3% para 1,25, 2,5 y 5% en peso de OP añadido, respectivamente. Sin embargo, si consideramos la categoría de Potencial de Calentamiento Global (GWP), cantidades cercanas y superiores al 5% en peso supondrían un impacto negativo en comparación con los áridos libres de residuo, ya que la combustión del aditivo está directamente relacionada con un aumento de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GHG). La proporción óptima de OP a añadir se sitúa entre el 1,25 y el 2,5% en peso. De esta forma, se favorecería la reducción de emisiones asociadas a la fabricación de áridos ligeros hasta en un 7,4% y un 7,7%, respectivamente, sin suponer un impacto negativo en las propiedades tecnológicas del material resultante.

4. Efecto de la adición de residuos orgánicos en la fabricación de áridos ligeros y beneficios ambientales

En primer lugar, se ha observado que la adición de residuos de origen orgánico (posos de café (CfG), cáscara de frutos secos (NuS), lodos de depuradora de papel moneda (PpS) y polvo de corcho (CkP)) en mezclas con arcilla provoca una disminución de la temperatura máxima a aplicar durante el proceso de sinterización. En la Fig. 8.8 se puede apreciar que realmente no hay diferencia entre la adición de un residuo orgánico u otro, por lo que se pueden discutir los datos en conjunto, considerando simplemente cada tipo de arcilla. Así, esta disminución de la temperatura de cocción es más marcada en las mezclas de la arcilla PY (disminución de 45-50°C), seguida de PR (disminución de 35°C), mientras que la reducción más moderada se ha producido en SY (solo 10-15°C). Estas diferencias de temperatura de cocción estarían por tanto directamente condicionadas por las particularidades de cada arcilla, y no por el tipo de residuo orgánico añadido, de forma que el componente orgánico sí favorece dicha disminución de temperatura, pero en distinta medida según la arcilla utilizada. Este descenso de la temperatura puede deberse a dos factores: i) reacciones exotérmicas asociadas a la oxidación de los componentes orgánicos; ii) desarrollo de condiciones reductoras en el árido y en la atmósfera del horno.

Por otro lado, las propiedades tecnológicas de los áridos obtenidos se han visto favorecidas por la incorporación de residuos orgánicos. Al igual que en el caso de la

temperatura, no se puede discernir claramente que la incorporación de un determinado residuo haya supuesto una mayor ventaja respecto a los demás. En cuanto a la densidad (parámetro clave para determinar si un árido es ligero o no), se ha observado que la adición de residuos orgánicos ha favorecido una disminución muy marcada de los valores de ρ_b , ρ_a y ρ_{rd} , algo que se puede apreciar gráficamente en la Fig. 8.9. Los datos de ρ_b y ρ_{rd} estarían muy por debajo del límite establecido por la norma europea EN-13055-1 (2003) ($\rho_b < 1,2 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{rd} < 2,0 \text{ g/cm}^3$), cumpliendo ampliamente con los requisitos para áridos ligeros. Es importante destacar que las arcillas SY y PR no presentaban capacidad autoexpansiva. De hecho, durante la cocción, los gránulos obtenidos a partir de ellas tendían a retraer volumétricamente (BI en torno al -5%), dando lugar a áridos con una microestructura compacta, que en el caso de PR no cumplían con la normativa ($\rho_b = 1,32 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{rd} = 2,24 \text{ g/cm}^3$), y para SY se encontraban en el límite del cumplimiento ($\rho_b = 1,11 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{rd} = 1,92 \text{ g/cm}^3$). Sin embargo, la adición de residuos orgánicos ha favorecido una disminución muy marcada de la densidad en ambos casos, con valores de ρ_b en torno a $0,7\text{-}0,8 \text{ g/cm}^3$ y ρ_{rd} en torno a $1,4\text{-}1,5 \text{ g/cm}^3$ en PR e, incluso, inferiores en SY, con ρ_b aproximadamente entre $0,5 \text{ g/cm}^3$ y ρ_{rd} alrededor de $0,9 \text{ g/cm}^3$. Con respecto a PY, se trataba de una arcilla que al cocerse a $1210 \text{ }^\circ\text{C}$ presentaba cierta capacidad expansiva (BI = 8,2%) sin necesidad de incorporar ningún aditivo, lo que se traducían en una $\rho_b = 0,8 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{rd} = 1,3 \text{ g/cm}^3$. Aunque estos resultados son positivos y cumplen con la norma EN-13055-1 (2003), la incorporación de un 2,5% en peso de residuo orgánico en la mezcla con la arcilla PY ha favorecido una disminución aún más marcada de esta densidad, dando los valores más bajos de los registrados en este estudio, con ρ_b y ρ_{rd} en torno a $0,4$ y $0,7 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Estos resultados están a su vez respaldados por los datos del índice de expansión (BI entre 30 y 37 %). Dichos valores de densidad e índice de expansión se explican por el desarrollo de una estructura interna altamente porosa. Así, los mayores valores de porosidad total (P_T) se han generado en los LWA obtenidos a partir de las mezclas de residuo orgánico con arcilla PY ($P_T \sim 72\%$), seguidas de las mezclas con SY ($P_T \sim 65\%$) y la estructura menos porosa en PR ($P_T \sim 43\text{-}48\%$), siendo dominante una porosidad de tipo cerrado. El desarrollo de una estructura más porosa ha provocado una disminución de la resistencia al aplastamiento.

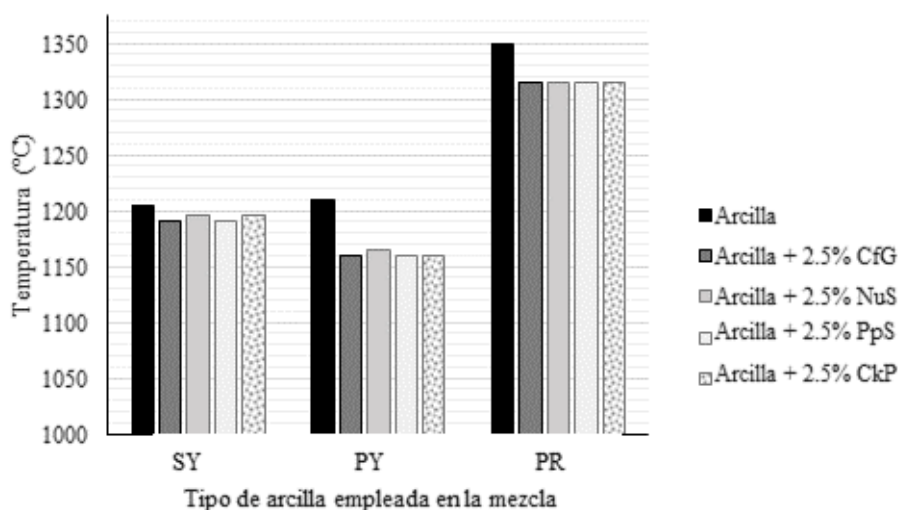


Figura 8.8. Efecto de la adición de residuos orgánicos sobre la temperatura de fabricación del LWA para cada una de las arcillas utilizadas.

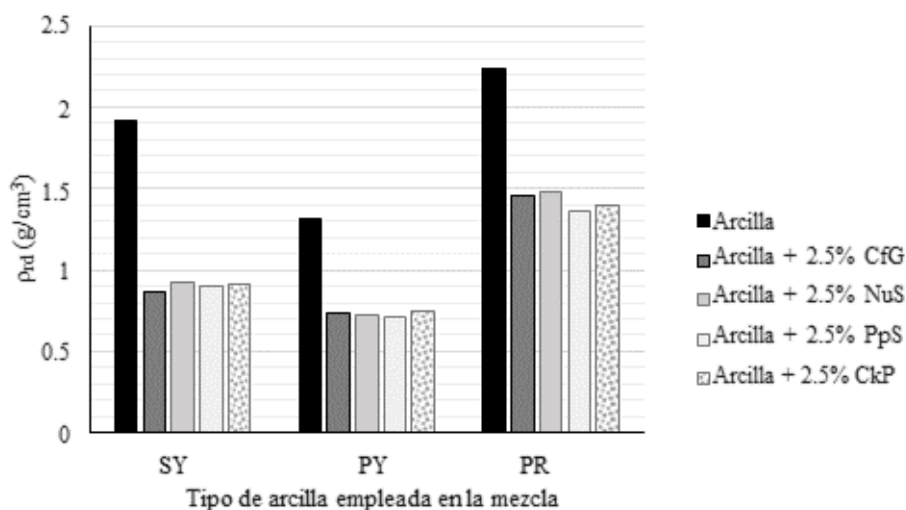


Figura 8.9. Efecto de la adición de residuos orgánicos sobre la densidad seca al horno (ρ_{rd}) del LWA obtenido para cada una de las arcillas utilizadas.

Estos resultados son indicativos de que, aunque la adición del componente orgánico afecta significativamente al proceso de fabricación y a las propiedades del material sinterizado, las posibles variaciones en las características de dicho residuo orgánico no

parecen ser realmente determinantes, algo que sí ocurre con el tipo de arcilla. Como ya se ha comentado en apartados anteriores, y contrariamente a lo que se pensaba hasta entonces, la cantidad de gas directamente involucrada en el proceso de expansión del árido ligero es despreciable, representando menos de 0.1 % en peso de la muestra original. En este sentido, se puede afirmar que los gases generados durante la descomposición de los residuos orgánicos utilizados en esta investigación no participarían directamente en la formación de los poros, más aún considerando que son componentes que se calcinan rápidamente en el horno, mucho antes de comenzar a generarse la porosidad interna. Sin embargo, la combustión de los componentes orgánicos sí podría provocar cambios en las condiciones redox en la atmósfera del horno y especialmente en el interior del propio árido, favoreciendo el desarrollo de una viscosidad adecuada para atrapar parte de los gases. Así, mientras la corteza del árido se sinteriza rápidamente en condiciones predominantemente oxidantes (dando como resultado un color más claro y una menor porosidad), en su interior la concentración de oxígeno se vería claramente reducida por la combustión de los componentes orgánicos, que podría ser incompleta, conduciendo a la formación de ciertos gases reductores, como el CO, que a su vez facilitaría la reducción del hierro para formar FeO, obteniéndose un núcleo de color más oscuro (de gris a negro) y una porosidad mucho más marcada (Toyama y Kawamura, 1971).

Respecto a las implicaciones ambientales asociadas al uso de residuos, los resultados del Análisis de Ciclo de Vida muestran que la adición de residuos orgánicos en mezclas con arcilla, supone una mejora respecto al árido ligero tradicional (sin residuo). De los residuos analizados, los áridos con cáscara de frutos secos resultaron ser la opción con menor impacto ambiental, con reducciones de hasta el 30%, y junto con los posos de café, serían los residuos más eficientes en la reducción de la huella de carbono durante el proceso de fabricación de LWAs a altas temperaturas y tiempos reducidos de cocción. En cuanto al estudio de lixiviación, las concentraciones de los elementos medidos son en todos los casos muy bajas, independientemente del residuo empleado. Así, para aquellos elementos para los que la US EPA (2009) establece límites (Cr, As, Se, Ag, Cd y Pb), las concentraciones son entre 2 y 4 órdenes de magnitud inferiores al umbral máximo. Por

lo tanto, su uso en la fabricación de LWA no supone ningún riesgo para el medio ambiente o la salud pública.

Referencias

Ehlers, E.G., 1958. The mechanism of lightweight aggregate formation. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 37(2), 95-99.

Lee, K.G., 2016. Bloating mechanism of lightweight aggregate with the size. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 53(2), 241-245. <https://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.2.241>.

Riley, C.M., 1951. Relation of chemical properties to the bloating of clays. *Journal of the American ceramic society*, 34(4), 121-128. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11619.x>.

Toyama, T., Kawamura, M., 1971. On the relationship between the bloating of lightweight aggregate and reaction progress of the constituents, *J. Chem. Eng. Jpn.* 4(3) 251–256. <https://doi.org/10.1252/jcej.4.251>.

Umadevi, T., Roy, A.K., Mahapatra, P.C., Prabhu, M., Ranjan, M., 2009. Influence of magnesia on iron ore sinter properties and productivity—use of dolomite and dunite. *Steel research international*, 80(11), 800-807. <https://doi.org/10.2374/SRI09SP010>.

UNE EN 13055-1, 2002. Áridos Ligeros. Parte 1: Áridos Ligeros Para Hormigón, Mortero e Inyectado. UNE Normalización Española: S.n.; AENOR: Madrid, Spain, 2003

US EPA, Hazardous Waste Characteristics, 2009. A User-Friendly Reference Document. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, D.C.

Park, J.Y., Kim Y.T., Lee K.G., Kang, S., Kim, J.H., 2005. The mechanism of black core formation. *J. Kor. Cryst Growth Cryst. Tech.* 15 (5), 208–215.

Wie, Y.M., Lee, K.G., Lee, K.H., 2020: Chemical design of lightweight aggregate to prevent adhesion at bloating activation temperature, *J. Asian Ceram. Soc.* <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1725259>.

.

Capítulo IX.

Conclusiones

Conclusiones

El estudio fisicoquímico, mineralógico y del comportamiento térmico de materias primas, junto con la evaluación operativa durante la etapa de fabricación de áridos ligeros (LWAs) y su posterior evaluación tecnológica y ambiental, han demostrado que la fabricación de LWAs a partir de arcilla en combinación con residuos de origen orgánico es viable. Un gran número de las variedades de LWA obtenidas han demostrado presentar una excelente calidad, exhibiendo propiedades tecnológicas análogas o incluso superiores a las de los áridos ligeros comerciales. Consecuentemente, estos nuevos LWAs presentan un gran potencial de aplicación en campos como la construcción, la agricultura o la ingeniería civil y ambiental.

Las conclusiones específicas que se extraen de los resultados de esta Tesis Doctoral son:

- La composición química, el tamaño de partícula, la plasticidad y la mineralogía son factores críticos en la producción de áridos ligeros.
- Una elevada proporción de filosilicatos con respecto a los componentes no plásticos estaría directamente relacionada con el estallido/rotura de los áridos durante la etapa de precalentamiento.
- Un alto contenido en fracción arenosa (partículas $> 63\mu\text{m}$) afecta negativamente a la plasticidad del material, dificultando el proceso de extrusión y peletización. Además, requiere de mayores temperaturas de cocción, lo que se traduce en un aumento del gasto energético. Altas relaciones $\text{SiO}_2/\Sigma\text{Flux}$ también requerirían temperaturas de trabajo más elevadas, ocurriendo lo contrario en aquellas materias primas cuyo contenido en MgO es más alto.
- Aunque no todas las arcillas presentan un carácter autoexpansivo y desarrollan la estructura típica (corteza-núcleo altamente poroso) de un árido ligero, la

adición de pequeñas cantidades de residuos de origen orgánico (generalmente 2.5% en peso) puede inducir la expansión.

- El uso de aditivos de origen orgánico, además de favorecer la formación de una estructura porosa, reduce las temperaturas de cocción en el rango de 10-50°C en función de la arcilla empleada en cada caso, lo que se traduce en un ahorro energético durante el proceso de producción de LWAs.
- La cantidad de gas y componentes generadores de dicho gas realmente involucrados en la expansión de los áridos ligeros es mucho menor de lo que se pensaba hasta la fecha (menos del 0.1% en peso sería suficiente). Por tanto, conseguir una viscosidad adecuada sería mucho más determinante que la cantidad de gases liberado, ya que la expansión obtenida con el uso de aditivos generadores de gas (por ejemplo, residuos orgánicos) no estaría realmente relacionada con la retención de mayor cantidad de gases, sino con una mejora de la viscosidad de la matriz mineral. Esto último estaría ligado a posibles cambios en las condiciones tanto redox como físico-químicas de la muestra.
- Las concentraciones de metales pesados lixiviables medidas tanto en las materias primas como en los LWAs obtenidos, se encuentran en todos los casos por debajo de los límites reglamentarios, no suponiendo ningún riesgo para el medio ambiente ni para la salud pública. Esto es algo que cumple con las expectativas, considerando que las arcillas utilizadas son de naturaleza inerte y que los residuos orgánicos no tienen un origen que los haga potencialmente peligrosos.
- Desde una perspectiva ambiental, los resultados obtenidos a través de un Análisis de Ciclo de Vida, han mostrado que la fabricación de LWAs con residuos orgánicos presentan importantes ventajas ambientales con respecto a los áridos ligeros comerciales para la mayoría de las categorías de impacto

analizadas, siempre y cuando la proporción de aditivo orgánico no supere el umbral del 2.5%.

Futuras líneas de investigación

Además de las conclusiones citadas anteriormente, las cuales respaldan la idoneidad del uso de aditivos orgánicos para obtener áridos ligeros, este trabajo abre nuevas perspectivas de estudio, tales como la utilización de diferentes proporciones de residuos orgánicos en fase líquida (por ejemplo aceites, alcoholes, etc.), el uso de residuos mineros e industriales de carácter metálico, la investigación sobre sinergias existentes entre distintos tipos de componentes durante el proceso expansivo en el LWA (con especial atención a la reducción del hierro por mediación del compuesto orgánico), así como la aplicación final de los áridos obtenidos para determinados fines, especialmente en hormigón ligero, horticultura y como medio filtrante de contaminantes solubles en agua.

Anexo 1.

**Utilización de residuos de lodo de mármol
en la fabricación de materiales
respetuosos con el medio ambiente**

Cobo-Ceacero, C. J., Cotes-Palomino, M. T., Martínez-García, C., Moreno-Maroto, J. M., & Uceda-Rodríguez, M. (2019). Use of marble sludge waste in the manufacture of eco-friendly materials: applying the principles of the Circular Economy. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(35), 35399-35410. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05098-x>.

Abstract

The marble industry generates enormous amounts of waste every year, whose incorrect management can lead to environmental problems. The Circular Economy model can provide an effective solution to this issue, an aspect that has been addressed in this research. The suitability of a marble sludge generated in the ornamental rock industry of Andalusia (Spain) has been assessed as raw material in ceramic bricks. Mixtures containing a clayey base and 0, 2.5, 5, 7.5, and 10 wt % of marble powder have been shaped into $60 \times 30 \times 10\text{-mm}^3$ prismatic specimens and sintered at 950 °C in a muffle. The main technological properties of the bricks related to color, shrinkage, porosity, water absorption, suction, and compressive strength have been determined. The addition of marble sludge has fostered the development of a lighter color, together with a significant increase of the open porosity. This aspect has implied, on the one hand, higher water absorption and suction results and, on the other hand, a decrease of the density and the mechanical strength. The correlations obtained after applying Shapiro-Wilk normality tests and r Pearson coefficients endorse the clear relationship between the addition of marble powder and the abovementioned effects on the technological properties of the sintered bricks. All the measured properties fully meet the brick standardized requirements, which would indicate that the recycling of marble wastes could be a promising alternative to obtain eco-friendly lightweight ceramic materials.

Anexo 2.

Aplicación del Análisis de Ciclo de Vida en el estudio ambiental de ladrillos cerámicos sostenibles fabricados con alperujo

López-García, A. B., Cotes-Palomino, T., Uceda-Rodríguez, M., Moreno-Maroto, J. M., Cobo-Ceacero, C. J., Andreola, N. M., & Martínez-García, C. (2021). Application of Life Cycle Assessment in the Environmental Study of Sustainable Ceramic Bricks Made with ‘alperujo’ (Olive Pomace). *Applied Sciences*, 11(5), 2278.
<https://doi.org/10.3390/app11052278>

Abstract

Investigations on the application of Life Cycle Assessment (LCA) to the construction sector have shown that the environmental impact of construction products can be significantly reduced. To achieve this, the use of best available techniques and eco-innovation in production plants must be promoted. In this way, the use of finite natural resources can be replaced by waste generated in other production processes, preferably available locally, stimulating the creation of more sustainable products. Conducting a comparative LCA study between the traditional ceramic brick manufacturing process and the ceramic brick manufacturing process incorporating ‘alperujo’ (waste generated in the virgin oil extraction process), is an inevitable step to achieve the integration of circularity and eco-innovation in the production system of traditional ceramic materials, through the CML (Centrum voor Milieukunde Leiden) and IPCC (The Intergovernmental Panel on Climate Change) methodology. The obtained results suggest that the environmental benefits in this practice are very limited, even taking into account the contribution of different amounts of this waste to the production of bricks.