Universidad de Jaén

Escuela de Doctorado

TESIS DOCTORAL

●

CIRCULARIDAD EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO. VALORIZANDO SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES EN CEMENTOS INNOVADORES DE BAJA ENERGÍA

(CIRCULARITY ON CEMENT PRODUCTION. VALORIZING INDUSTRIAL BY-PRODUCTS INTO INNOVATIVE, LOW ENERGY CEMENTS)

PRESENTADA POR:
SERGIO MARTÍNEZ MARTÍNEZ

DIRIGIDA POR:
DRA. DOLORES ELICHE QUESADA
DR. PEDRO JOSÉ SÁNCHEZ SOTO

JAÉN, FEBRERO DE 2021

ISBN

AUTORIZACIONES

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

Universidad de Jaén

CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA

Dª. Dolores Eliche Quesada, Profesora Titular de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén y D. Pedro José Sánchez Soto, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla (US),

CERTIFICAN

Que el trabajo de investigación titulado "Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía", ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén por D. Sergio Martínez Martínez. Este trabajo reúne, a nuestro juicio, contenido científico y la calidad y condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al grado de Doctor.

Jaén, 21 de diciembre de 2020

ELICHE QUESADA DOLORES - 26038138E

Firmado digitalmente por ELICHE QUESADA DOLORES - 26038138E
Fecha: 2020.12.21 19:06:14 +01'00'

Fdo: Dra. Dolores Eliche Quesada

Profesora Titular de Ciencia de

los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Fdo: Dr. Pedro J. Sánchez Soto

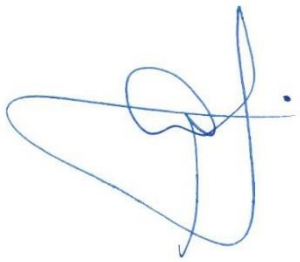
Investigador Científico del CSIC

D. Manuel Carsí Cebrián, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas,

CERTIFICA

Que el trabajo de investigación titulado "Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía", ha sido realizado bajo mi tutorización en el Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén por D. Sergio Martínez Martínez. Este trabajo reúne, a mi juicio, contenido científico y la calidad y condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente para optar al grado de Doctor.

Jaén, 22 de diciembre de 2020



Fdo: Dr. Manuel Carsí Cebrián

Investigador Científico del CSIC

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

Me gustaría que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a todas las personas e instituciones que, de una u otra forma, han contribuido a la consecución de la presente Tesis Doctoral.

De forma general, me gustaría agradecer a la Universidad de Jaén, y más concretamente a la Escuela Politécnica Superior de Linares y a la Escuela Politécnica Superior de Jaén, así como al Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, por darme la oportunidad de poder desarrollar toda mi formación y este trabajo de investigación. Al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la ayuda económica recibida mediante la concesión del contrato FPU15/06819.

Mis primeras palabras están dedicadas a mis directores de tesis, la Dra. Dolores Eliche Quesada y el Dr. Pedro José Sánchez Soto, por su dedicación, confianza y por el gran apoyo recibido durante estos largos años. Gracias por permitirme desarrollar y aportar mi granito de arena en un campo tan interesante como el desarrollo de nuevos materiales sostenibles. Agradecer además a Pedro José Sánchez Soto por permitirme formar parte del grupo de investigación “TEP204: Materiales Avanzados” y por abrirme sus puertas cada vez que he pasado por Sevilla.

Agradecer a Manuel Carsí Cebrián, tutor de esta Tesis Doctoral, por su confianza y diligencia cada vez que he necesitado de su ayuda.

Gracias a mi compañero y amigo Luis, por permitirme seguir su estela en la investigación sobre cementos belíticos, por ayudarme a abrir camino tantas veces y por todos los ratos y vivencias que hemos pasado juntos tanto dentro como fuera del laboratorio.

A Francisco Antonio Corpas Iglesias, por haberme introducido y guiado en mis primeros pasos en el mundo de la investigación.

A todos mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales y de los laboratorios de Materiales de la EPS de Linares y de Jaén, por ser parte activa de todos los logros conseguidos y por su ayuda en muchos momentos.

Especial agradecimiento me gustaría reseñar para el Dr. George N. Angelopoulos por abrirme las puertas de par en par en mis dos estancias de investigación en el laboratorio METLAB de la Universidad de Patras (Grecia), así como a Angie, Dimitra, María y a todos los estudiantes con los que he coincidido en dichas estancias. Sin duda,

una gran parte de esta Tesis Doctoral lleva vuestro sello. Mil gracias también a la empresa cementera TITAN GREECE por toda su ayuda y transmisión de conocimiento. Ευχαριστώ πολύ.

Agradecer a la empresa INSTITUTO DE INNOVACION, CIENCIA Y EMPRESA, S.L. por las oportunidades prestadas, y en especial a Juan Manuel Galdón Requena por sus enseñanzas y consejos, así como por toda la ayuda prestada durante mis estancias de investigación. A Antonio Tirado por su paciencia y buen hacer, así como por su ayuda para plasmar las ideas sobre el Proyecto Reliqua.

Gracias a los investigadores doctores Dolores Eliche Quesada, Pedro José Sánchez Soto, Francisco José Gotor Martínez, Eduardo Garzón Garzón y Jesús María Rincón López por apoyar mi solicitud para la consecución del contrato FPU.

Gracias a mis amigos y a mis Hermanos de la Vera+Cruz, en especial a Manolo, por todos los momentos de apoyo, comprensión y los buenos ratos que hemos pasado. A mis compañeros de la Hermandad Secreta Dom IV Soba 127 porque, aunque estemos muy repartidos por diferentes partes del mundo, en el fondo nos sentimos muy cerca unos de otros.

Gracias a mis padres, porque les debo todo lo que soy. Gracias por inculcarme vuestros principios, por vuestra preocupación y por el sacrificio de toda una vida. A mi hermana, a mi cuñado y a toda mi familia, tanto a los que están como a los que nos han dejado, porque esta es solo otra meta más conseguida en una carrera de fondo de la que todos vosotros formáis parte.

Gracias a Almudena, incondicional compañera de viaje, sin la que todo hubiera sido muchísimo más difícil. Gracias por tu confianza y fortaleza, por entender mis malos momentos, apoyarme en todos y cada uno de ellos, y por sacarme siempre una sonrisa.

A todos, ¡gracias!

ÍNDICE GENERAL

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

1. Introducción. 1

1.1. La industria del cemento. 3

1.1.1. Historia. 3

1.1.2. Materias primas en la industria del cemento. 7

1.1.2.1. Componente calcáreo. 8

1.1.2.1.1. Caliza. 8

1.1.2.1.2. Margas. 9

1.1.2.2. Componente arcilloso. 9

1.1.2.3. Componentes minoritarios de las materias primas. 10

1.1.2.3.1. Óxido de magnesio. 10

1.1.2.3.2. Álcalis. 10

1.1.2.3.3. Azufre. 10

1.1.2.3.4. Cloruros. 11

1.1.2.3.5. Fluoruros. 11

1.1.2.3.6. Fósforo. 11

1.1.2.3.7. Metales pesados. 11

1.1.3. Composición y tipos de cemento Portland. 11

1.1.3.1. Fases mayoritarias en el clínker. 12

1.1.3.1.1. Silicato tricálcico (C_3S). 13

1.1.3.1.2. Silicato dicálcico (C_2S). 14

1.1.3.1.3. Aluminato tricálcico (C_3A). 15

1.1.3.1.4. Ferritoaluminato tetracálcico (C_4AF). 16

1.1.3.2. Óxido de calcio (Cal libre). 16

1.1.3.3. Magnesia libre (Periclasa). 17

1.1.3.4. Regulador de fraguado..... 17

1.1.3.5. Aditivos en el cemento. 17

1.1.3.6. Tipos de cemento Portland. 18

1.1.4. Proceso de fabricación del cemento Portland Ordinario (CPO)..... 20

1.1.5. Problemas medioambientales de la industria del cemento. Emisiones de CO_2 y gases de efecto invernadero (GEI)..... 23

1.1.6. Pasta de cemento hidratada..... 27

1.1.6.1. Silicatos cálcicos hidratados (Gel C-S-H). 31

1.1.6.2. Hidróxido cálcico (Portlandita, CH)..... 32

1.1.6.3. Aluminatos y sulfoaluminatos cálcicos hidratados. 32

1.1.6.4. Cemento anhidro. 33

1.1.6.5. Agua. 33

1.1.6.6. Porosidad. 34

1.1.7. Situación del sector cementero en España..... 35

1.2. Subproductos industriales como posibles materias primas en la fabricación de cemento…..... 41

1.2.1. La industria de fabricación de cerámica de construcción..... 41

1.2.2. Industrias extractivas: foco en la industria de la roca ornamental..... 45

1.2.3. Industria del aluminio: obtención del aluminio secundario..... 48

1.3. Economía Circular y Economía Baja en Carbono: el siguiente reto para la industria del cemento..... 50

1.4. Cementos de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico como alternativa al cemento Portland ordinario (CPO). 57

2. Sección experimental..... 65

2.1. Materiales. 67

2.1.1. Materias primas. 69

2.1.1.1. Calizas. 69

2.1.1.2. Arcillas. 72

2.1.2. Subproductos industriales. 73

2.1.2.1. Chamota. 73

2.1.2.2. Lodos de corte y pulido de mármol. 74

2.1.2.3. Escoria salina de producción de aluminio secundario. 74

2.2. Recepción y acondicionamiento de materiales. 75

2.3. Diseño de crudos. Ecuaciones de Bogue e índices de calidad. 85

2.4. Preparación de crudos. 91

2.5. Producción de clínker de cemento. Proceso de enfriamiento rápido para estabilización de las fases polimórficas α'- y β-C_2S. 93

2.6. Conservación de los materiales y muestras. 99

2.7. Fabricación de las probetas de mortero de cemento. 101

2.8. Técnicas experimentales. 104

2.8.1. Fluorescencia de rayos X (FRX). 104

2.8.2. Difracción de rayos X (DRX). 106

2.8.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRXP). 107

2.8.2.2. Análisis de datos de DRXP. 108

2.8.3. Análisis térmicos. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC). 108

2.8.4. Microscopía óptica de luz reflejada. 111

2.8.5. Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS). 115

2.8.6. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). 118

2.8.7. Determinación del porcentaje de óxido de calcio libre. 119

2.8.8. Determinación del pH. 121

2.8.9. Determinación de la densidad real. 122

2.8.10. Determinación del área superficial específica. 123

2.8.11. Proceso de molienda. 125

2.8.12. Evaluación de la lixiviación de componentes inorgánicos. 126

2.8.13. Determinación del agua de consistencia. 128

2.8.14. Determinación del tiempo de fraguado. 130

2.8.15. Determinación de la estabilidad a volumen. 133

2.8.16. Determinación de la resistencia mecánica a la compresión. 135

2.8.17. Determinación de la resistencia a la carbonatación del cemento. 136

2.8.18. Determinación de la conductividad térmica. 137

3. Resultados y discusión. 139

3.1. Caracterización de materias primas y subproductos industriales. 141

3.1.1. Composición química (FRX). 141

3.1.2. Composición mineralógica (DRXP). 145

3.1.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC). 154

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS). 165

3.1.5. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). 184

3.2. Diseño y caracterización de crudos. 193

3.2.1. Crudos con caliza ANAYA. 195

3.2.1.1. Composición química (FRX). 200

3.2.1.2. Composición mineralógica (DRXP). 202

3.2.1.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC). 205

3.2.2. Crudos con caliza SANTO NICASIO 1. 211

3.2.2.1. Composición química (FRX)..... 213

3.2.2.2. Composición mineralógica (DRXP)..... 214

3.2.2.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC). 216

3.2.3. Crudos con caliza TITAN..... 220

3.2.3.1. Composición química (FRX)..... 222

3.2.3.2. Composición mineralógica (DRXP)..... 223

3.2.3.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC). 225

3.2.4. Crudos solo a base de subproductos industriales..... 229

3.2.4.1. Composición química (FRX)..... 231

3.2.4.2. Composición mineralógica (DRXP)..... 232

3.2.4.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC). 235

3.3. Estudio y determinación de la temperatura de clinkerización óptima.... 237

3.3.1. Composición mineralógica (DRXP)..... 238

3.3.2. Determinación del porcentaje de óxido de calcio libre. 248

3.3.3. Microscopía óptica de luz reflejada..... 250

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS). 287

3.3.5. Conclusión de los resultados obtenidos a diferentes temperaturas. Selección del clínker…. 318

3.4. Clinkerización final a temperatura óptima. 322

3.4.1. Composición química (FRX)..... 323

3.4.2. Determinación del porcentaje de óxido de calcio libre. 325

3.4.3. Determinación del pH..... 326

3.4.4. Determinación de la densidad real..... 327

3.4.5. Determinación del tiempo de molienda óptimo y del área superficial específica…… 327

3.4.6. Estudio mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS). 330

3.4.7. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). 346

3.4.8. Evaluación de la lixiviación de componentes inorgánicos. 349

3.5. Caracterización y propiedades del cemento de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico..... 352

3.5.1. Determinación del agua de consistencia..... 353

3.5.2. Determinación del pH..... 354

3.5.3. Determinación del tiempo de fraguado. 354

3.5.4. Determinación de la estabilidad a volumen..... 356

3.5.5. Determinación de la resistencia mecánica a la compresión. 357

3.5.6. Determinación de la resistencia a la carbonatación del cemento. 360

3.5.7. Estudio de la evolución del cemento con la hidratación mediante DRXP…… 362

3.5.8. Estudio de la evolución del cemento con la hidratación mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS)..... 369

3.5.9. Estudio de la evolución del cemento con la hidratación mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).. 377

3.5.10. Estudio de la evolución de la conductividad térmica del cemento con la hidratación…. 384

4. Proyecto Reliqua. 389

4.1. Antecedentes. 391

4.2. Planificación, recursos y metodología. 392

4.2.1. Selección de la información que se va a gestionar. 392

4.2.2. Definición del modelo de gestión. 393

4.2.3. Implementación de una aplicación informática. 393

4.2.3.1. Bases técnicas de programación. 394

4.2.3.1.1. La importancia del servidor. 394

4.2.3.1.2. Apache 2.4. 395

4.2.3.1.3. Tipo de plataforma SAAS (Software as a service). 395

4.2.3.1.4. Patrón de arquitectura Modelo Vista Controlador (MVC). 396

4.2.3.1.5. Modelo entidad relación. 397

4.2.3.1.6. Front-end y Back-end. 399

4.2.3.1.7. Programación Web HTML/CSS. 399

4.2.3.1.8. Hojas de estilo CSS. 400

4.2.3.1.9. JavaScript. 401

4.2.3.1.10. PHP. 401

4.2.3.1.11. MySQL. 402

4.3. Proyecto Reliqua 1.0. 403

4.3.1. Acceso a la plataforma y registro. 404

4.3.2. Menú de usuario. 409

4.4. Proyecto Reliqua 2.0. A new resource for circular economy. 413

5. Conclusiones. 427

5. Conclusions. 435

6. Líneas futuras de investigación. 441

6. Future lines of research..... 445

Referencias… 449

Anexos……..... 487

LISTADO DE FIGURAS

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

Figura 1. a) Coliseo de Roma[15] y b) Cúpula del Panteón de Roma[16]. 4

Figura 2. Obras de un túnel bajo el Támesis. Archivo Gráfico de CEHOPU.[17]..... 5

Figura 3. J.F. Navarro. Un horno para cemento. 1896. Patente 19765 Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Oficina Española de Patentes y Marcas. Archivo Histórico.[18] ……7

Figura 4. Diagrama CaO-Al_2O_3-SiO_2.[22] 8

Figura 5. Cinética de hidratación típica de las fases puras del clínker de cemento a temperatura ambiente.[29] 14

Figura 6. Esquema de fabricación del cemento por distintas vías.[50] 23

Figura 7. Producción mundial de cemento. Estadística 2010-2019.[55] 24

Figura 8. a) Diagrama de los procesos de hidratación de la pasta de cemento y b) Diagrama de formación de compuestos hidratados de la pasta de cemento.[29] 28

Figura 9. Esquema de la pasta de cemento a cuatro niveles: a) Nanoestructura del gel C-S-H, donde las esferas marrones y azules representan los iones de calcio intra e intercalados, los enlaces Si-O se muestran con barras amarillas-rojas, las moléculas de agua y los grupos hidroxilo se representan con barras rojas-blancas, b) Mesoestructura del gel C-S-H, c) Microestructura de la pasta de cemento endurecida que incluye las fases de clínker anhidro (C_3S y β-C_2S), los productos de hidratación (C-S-H y CH) y espacio poroso (saturado o seco) y d) Macroestructura de la pasta de cemento.[28]..... 29

Figura 10. Efecto de la relación a/c, el grado de saturación y el tipo de fase de clínker en la conductividad térmica a macroescala de la pasta de cemento hidratada.[28]..... 30

Figura 11. Rangos dimensionales de las diferentes fases sólidas y de los poros.[68]..... 35

Figura 12. Principales datos del sector cementero en España. Estadística años 1992-2020.[75]……..……..39

Figura 13. Evolución de las emisiones totales de CO_2 y de su intensidad en función de la producción de clínker del sector cementero español. Estadística años 2005-2017.[77]... 40

Figura 14. Producción en España para el año 2019 de los principales productos de cerámica tradicional.[79] 43

Figura 15. Evolución de la producción y de la facturación en la industria de la cerámica estructural española. Estadística años 2014-2019.[79] 44

Figura 16. Evolución de la producción de mármol en España. Estadística años 2005-2018.[86] 46

Figura 17. Esquema de fabricación del aluminio secundario y obtención del PAVAL por tonelada de escoria salina.[89] 49

Figura 18. Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas.[105] 51

Figura 19. La industria cementera en el marco de la economía circular.[114] 53

Figura 20. Objetivos de las 5Cs.[53] 55

Figura 21. Efecto del índice LSF en la energía térmica requerida (línea verde) y efecto del mismo en el CO_2 emitido durante la producción de clínker.[23,120] 59

Figura 22. Efecto del índice LSF en la temperatura de clinkerización requerida.[23,126] 60

Figura 23. Efecto del índice LSF en la resistencia a la compresión.[23,126] 60

Figura 24. Relación entre el índice LSF, la velocidad de enfriamiento del clínker y el desarrollo de la resistencia a compresión a 28 días.[11] 61

Figura 25. Mapa de la Península Ibérica y las Islas Baleares con las principales unidades geológicas y la localización de los puntos de origen de las materias primas y subproductos industriales de España.[186] 68

Figura 26. Tipos de explosivos y accesorios utilizados para extracción de minerales y rocas mediante voladura. a) Explosivo tipo B (nafos), b) Detonador, c) Conector, d) Explosivo tipo E (hidrogeles y emulsiones), e) Explosivo tipo A (dinamitas) y f) Cordones detonantes.[189,190] 69

Figura 27. a) Frentes de explotación RSC) CASTELLAR ANAYA, b) Proceso de carga mediante retroexcavadora y c) Planta de tratamiento de áridos ÁRIDOS ANAYA, S.L 70

Figura 28. Imagen satélite RSC) SANTO NICASIO.[192] 71

Figura 29. Fragmento de CARTE GÉOLOGIQUE INTERNATIONALE DE L'EUROPE. FEUILLE 39 (D VI) a escala 1:1.500.000 con la localización de los puntos de origen de las materias primas de Grecia.[194] 72

Figura 30. Imagen satélite de la situación de los Derechos Mineros de la mercantil ARCILLAS BAILEN, S.L.[192] 73

Figura 31. Muestras de caliza a) Caliza ANAYA, b) Caliza SANTO NICASIO 1, c) Caliza SANTO NICASIO 2 y d) Caliza TITAN. 76

Figura 32. Muestras de arcilla de ARCILLAS BAILEN, S.L. a) Arcilla amarilla, b) Arcilla negra y c) Arcilla roja. 77

Figura 33. a) Ladrillos defectuosos de LADRILLOS BAILEN, S.A. para fabricación de chamota y b) Ladrillos defectuosos tras proceso en trituradora de mandíbulas. 77

Figura 34. Lodos de corte y pulido de mármol de Cehegín (Murcia). 78

Figura 35. Escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL. 78

Figura 36. Yeso (Grecia). 79

Figura 37. a) Bidón hermético subproducto chamota (12/07/2016) y b) Materiales preparados para secado en estufa. 80

Figura 38. a) Trituradora de mandíbulas del laboratorio de menas del Campus Científico Tecnológico de Linares (Universidad de Jaén), b) Detalle de la abertura de entrada y de la garganta de la trituradora de mandíbulas y c) Distribución del material entrando por la abertura de entrada y pasando entre la mandíbula fija y la mandíbula móvil hasta la garganta y su posterior salida por la abertura de cierre. 81

Figura 39. a) Molino planetario de bolas Retsch PM 100, b) Distribución del material y bolas de acero en el proceso de trituración y c) Recipiente de molienda con contrapeso ajustable.[199] 82

Figura 40. a) Aspecto exterior del molino de discos vibratorio con carcasa aislante de ruido, b) Disposición del cilindro central macizo y del disco en el interior del recipiente y c) Distribución del material, del cilindro central macizo y del disco en el proceso de trituración.[200] 84

Figura 41. a) Tamizadora analítica OASS203 de la marca Ortoalresa y b) Tamices de malla metálica utilizados.[202] 85

Figura 42. Hoja Microsoft Excel® (detalle) - Composición química de materiales y porcentaje en crudo según ensayo FRX (morado), composición de materiales según base calcinada (azul) y cantidad de clínker generado para el crudo calculado (gris). 88

Figura 43. Hoja Microsoft Excel® (detalle) - Composición del crudo y porcentaje de los Índices de calidad según porcentaje de materiales (verde), composición del crudo según base calcinada (naranja) y composición del crudo según base calcinada solo para los 4 óxidos principales. 89

Figura 44. Hoja Microsoft Excel® (detalle) - Composición teórica de fases estimada del clínker de cemento según las Ecuaciones de Bogue modificadas y composición de los 4 óxidos principales. 89

Figura 45. Proceso de preparación de crudos: a) Pesado de materias primas y subproductos industriales, b) Mezclado inicial en bolsa de polietileno de los materiales y c) Homogeneizado en molino de discos vibrantes del crudo. 91

Figura 46. Proceso de preparación de pellets: a) Crudo homogeneizado junto a recipiente de plástico y agua 1D, b) Crudo vertido en el recipiente de plástico, c) Proceso inicial de adición de agua 1D, d) Crudo amasado manualmente con el agua 1D necesaria para la conformación de los pellets y e) Pellet conformado de 15-20 mm de diámetro. 92

Figura 47. Proceso de conformado del crisol para la clinkerización: a) Ladrillo original de magnesita-cromo, b) Proceso de corte mediante sierra circular, c) Perforación inicial del ladrillo mediante taladro de columna y broca de hormigón y d) Perforación final del ladrillo mediante taladro de columna y broca corona de acero con partículas de diamante……...94

Figura 48. Horno de alta temperatura, compresor de aire, útiles para el proceso de clinkerización y EPI’s de protección. 94

Figura 49. a) Horno Nabertherm® HT 08/17, b) Crisol con pellets de crudo y tapadera y c) Crisol dentro del horno. 95

Figura 50. Proceso de extracción del clínker de cemento a alta temperatura: a) Apertura y extracción del crisol, b) Posicionamiento del crisol junto a la mesa metálica para retirada

de la tapadera, c) Retirada de la tapadera y vertido de pellets en la mesa metálica y d) Proceso de enfriamiento rápido y fragmentación de los pellets de clínker de cemento. 97

Figura 51. Diagrama Tª (ºC) – t (min) con las etapas de clinkerizado teóricas (Ejemplo para temperatura final de 1360 ºC). Etapa 1: Calentamiento inicial; Etapa 2: Mantenimiento inicial; Etapa 3: Subida a temperatura final; Etapa 4: Mantenimiento a temperatura final; Etapa 5: Enfriamiento rápido. 98

Figura 52. Fotografía representativa del aspecto que ofrece el clínker de cemento a temperatura ambiente tras el proceso de enfriamiento rápido. 99

Figura 53. a) Arena normalizada CEN, b) Moldes de acero para probetas de mortero de cemento de dimensiones 40x40x160 mm y c) Cámara húmeda. 102

Figura 54. a) Amasadora con accesorio de dosificación de arena, b) Máquina compactadora y c) Molde con probetas de mortero de cemento compactadas y alisadas……...103

Figura 55. Espectrómetro de FRX PANalytical® modelo Zetium.[218]..... 106

Figura 56. Difractómetro de DRX Malvern Panalytical® modelo Empyrean.[220] 108

Figura 57. a) Equipo de análisis térmico simultáneo de la marca NETZSCH® modelo STA 449 F3 Jupiter, b) Set de calibración c-DTA de la marca NETZSCH® y c) Crisoles de alúmina con tapa perforada utilizados. 110

Figura 58. Diagrama Tª (ºC) – t (min) con las etapas del análisis térmico. Etapa 1: Calentamiento inicial; Etapa 2: Mantenimiento inicial; Etapa 3: Subida a temperatura final; Etapa 4: Mantenimiento a temperatura final. 111

Figura 59. a) Embutidora Struers® modelo Prontopress-2, b) Fragmentos de clínker de cemento para proceso de embutición en resina y c) Probeta de resina con identificación de la muestra de clínker. 112

Figura 60. a) Pulidora Buehler® modelo Metaserv Motopol 12 con accesorio de dosificación de alcohol etílico, b) Detalle de sujeción de las probetas de resina en el portamuestras para el proceso de pulido y c) Papeles abrasivos de la marca Struers® con granos abrasivos de carburo de silicio de diferentes numeraciones utilizados en el proceso de pulido……113

Figura 61. a) Nital 2%, b) Pistola de calor de la marca Steinel America® modelo HL1802E y c) Accesorio para ajustar y alinear las probetas al portamuestras metálico de la marca Leitz®……114

Figura 62. a) Accesorio para observación digital y obtención de micrografías Nikon® y b) Microscopio óptico de luz reflejada Leitz® con cámara digital Nikon®. 115

Figura 63. Microscopio electrónico de barrido de alta resolución de la marca Carl Zeiss® modelo MERLIN, con ordenadores y sistemas de control.[224] 117

Figura 64. Representación esquemática del sistema ATR-FTIR.[225] 118

Figura 65. Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier ATR-FTIR Bruker®, modelo Tensor 27. 119

Figura 66. a) Etilenglicol a 70-75 ºC para la realización del ensayo, b) Mezcla de clínker de cemento y etilenglicol en agitación a 70-75 ºC sobre agitador magnético con placa calefactora y c) Sistema de filtrado con bomba de vacío, embudo Büchner con papel de filtro y matraz de recogida del líquido de filtrado. 120

Figura 67. a) Proceso de adición del indicador al matraz con líquido de filtrado, b) color verde del líquido de filtrado con el indicador, c) color verde-amarillo del líquido de filtrado con el indicador y HCl 0,1 N, d) color amarillo del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N, e) color amarillo oscuro del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N, f) color amarillo-naranja del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N y g) color naranja-rojo del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N. 121

Figura 68. Peachímetro modelo BASIC 20 de la marca CRISON®. 122

Figura 69. Volumenómetro de Le Chatelier y queroseno utilizados para la determinación de la densidad real. 123

Figura 70. a) Célula de permeabilidad con émbolo, b) Parte inferior de la célula de permeabilidad con el disco perforado y c) Manómetro con líquido manométrico..... 124

Figura 71. Molienda del clínker de cemento: a) Pesada de la tongada de ~ 100 g, b) Fragmentos de clínker de cemento en el recipiente de molienda junto con los discos de acero templado y c) Clínker de cemento tras el proceso de molienda. 126

Figura 72. Espectrómetro ICP-MS modelo 7900 de la marca Agilent® perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén.[233]……127

Figura 73. a) Equipos y materiales para la fabricación de la pasta de cemento y b) Equipos necesarios para realizar el ensayo de determinación del agua de consistencia del cemento……..129

Figura 74. a) Aparato de Vicat manual con sonda para ensayo de consistencia normal y con probeta de pasta de cemento y b) Detalle de la zona de ensayo con la sonda para ensayo de consistencia normal sobre la pasta de cemento. 130

Figura 75. a) Aparato de Vicat manual con aguja para ensayo de principio de fraguado y con probeta de pasta de cemento y b) Detalle de la zona de ensayo con la aguja para ensayo de principio de fraguado sobre la pasta de cemento. 131

Figura 76. a) Aparato de Vicat manual con aguja con dispositivo anular de sujeción para ensayo de final de fraguado y con probeta de pasta de cemento y b) Detalle de la zona de ensayo con la aguja con dispositivo anular de sujeción para ensayo de final de fraguado sobre la pasta de cemento. 133

Figura 77. a) Equipo de Le Chatelier junto con las placas impermeables y el peso adicional, b) Moldes de Le Chatelier dentro de la cámara húmeda con peso adicional en la cubierta, c) Moldes de Le Chatelier sumergidos en el baño a la temperatura de ebullición y d) Proceso de medición de la distancia entre las puntas de las agujas. 134

Figura 78. a) Máquina de ensayo de resistencia a la compresión modelo TONICOMP III de la marca TONI TECHNIK® y b) Dispositivo para dividir las probetas de mortero en dos semiprismas..... 136

Figura 79. Medidor de flujo de calor de la marca TA Instruments-Waters LLC® modelo FOX 50, utilizado para la determinación de la conductividad térmica de las pastas de cemento……..137

Figura 80. Difractograma de rayos X de la caliza ANAYA..... 146

Figura 81. Difractograma de rayos X de la caliza SANTO NICASIO 1..... 146

Figura 82. Difractograma de rayos X de la caliza SANTO NICASIO 2..... 147

Figura 83. Difractograma de rayos X de la caliza TITAN. 147

Figura 84. Difractograma de rayos X de la arcilla amarilla. 148

Figura 85. Difractograma de rayos X de la arcilla negra..... 149

Figura 86. Difractograma de rayos X de la arcilla roja. 149

Figura 87. Difractograma de rayos X de la chamota. 150

Figura 88. Difractograma de rayos X de los lodos de corte y pulido de mármol..... 152

Figura 89. Difractograma de rayos X de las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL. 153

Figura 90. Difractograma de rayos X del yeso. 154

Figura 91. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza ANAYA…….156

Figura 92. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza SANTO NICASIO 1..... 156

Figura 93. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza SANTO NICASIO 2..... 157

Figura 94. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza TITAN……...157

Figura 95. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la arcilla amarilla……..159

Figura 96. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la arcilla negra……..159

Figura 97. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la arcilla roja…….160

Figura 98. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la chamota……..161

Figura 99. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de los lodos de corte y pulido de mármol..... 162

Figura 100. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL. 163

Figura 101. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del yeso. 164

Figura 102. Micrografía MEB de polvo de caliza ANAYA (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3.....167

Figura 103. Micrografía MEB de polvo de caliza SANTO NICASIO 1 (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5. 168

Figura 104. Micrografía MEB de polvo de caliza SANTO NICASIO 2 (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5. 169

Figura 105. Micrografía MEB de polvo de caliza TITAN (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3.....170

Figura 106. Micrografía MEB de polvo de arcilla amarilla (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5-6. 173

Figura 107. Micrografía MEB de polvo de arcilla negra (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4. 174

Figura 108. Micrografía MEB de polvo de arcilla roja (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3.....175

Figura 109. Micrografía MEB de polvo de chamota (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5.....179

Figura 110. Micrografía MEB de polvo de lodos de corte y pulido de mármol (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. 180

Figura 111. Micrografía MEB de polvo de escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5. 181

Figura 112. Micrografía MEB de polvo de yeso (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2.....182

Figura 113. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza ANAYA. 185

Figura 114. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza SANTO NICASIO 1. 186

Figura 115. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza SANTO NICASIO 2. 186

Figura 116. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza TITAN. 187

Figura 117. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la arcilla amarilla. 189

Figura 118. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la arcilla negra. 189

Figura 119. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la arcilla roja. 190

Figura 120. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la chamota. 191

Figura 121. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de los lodos de corte y pulido de mármol……...191

Figura 122. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL. 192

Figura 123. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del yeso. 193

Figura 124. Clasificación de los tipos de cemento en función de la composición de sus fases mayoritarias. Zona azul: Tipo de cemento objetivo.[283] 194

Figura 125. Difractograma de rayos X del crudo WST_0_A. 202

Figura 126. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos WST_0_A, CHM_2.5_A, CHM_5_A y CHM_10_A. 203

Figura 127. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos WST_0_A, MRM_2.5_A, MRM_5_A y MRM_10_A. 203

Figura 128. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos WST_0_A, PVL_2.5_A y PVL_5_A……204

Figura 129. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos diseñados con caliza ANAYA……205

Figura 130. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_0_A……..206

Figura 131. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_2.5_A. 207

Figura 132. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_5_A……207

Figura 133. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_10_A……...208

Figura 134. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_2.5_A. 208

Figura 135. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_5_A…….209

Figura 136. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_10_A.. 209

Figura 137. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo PVL_2.5_A..... 210

Figura 138. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo PVL_5_A…..... 210

Figura 139. Difractograma de rayos X del crudo WST_0_SN..... 215

Figura 140. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1..... 216

Figura 141. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_0_SN..... 217

Figura 142. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_5_SN... 218

Figura 143. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_10_SN. 218

Figura 144. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_5_SN... 219

Figura 145. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_10_SN. 219

Figura 146. Difractograma de rayos X del crudo WST_0_T. 224

Figura 147. Difractograma de rayos X del crudo WST_50_T. 224

Figura 148. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos diseñados con caliza TITAN…….. 225

Figura 149. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_0_T…. 227

Figura 150. Comparativa análisis DSC WST_0_A (línea roja), WST_0_SN (línea azul) y WST_0_T (línea verde). 227

Figura 151. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_50_T…. 228

Figura 152. WST_0_T (TG (línea roja), DSC (línea roja)) vs. WST_50_T (TG (línea azul), DSC (línea azul)). 228

Figura 153. Difractograma de rayos X del crudo WST_100. 234

Figura 154. Comparativa análisis DRX WST_0_T (línea roja), WST_50_T (línea azul) y WST_100 (línea verde). 235

Figura 155. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_100…. 236

Figura 156. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_0_A a diferentes temperaturas de clinkerización. 239

Figura 157. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres CHM_2.5_A a diferentes temperaturas de clinkerización. 240

Figura 158. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres MRM_2.5_A a diferentes temperaturas de clinkerización. 241

Figura 159. Difractograma de rayos-X del clínker MRM_5_A_1390. 242

Figura 160. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_0_SN a diferentes temperaturas de clinkerización. 244

Figura 161. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_0_T a diferentes temperaturas de clinkerización. 245

Figura 162. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_50_T a diferentes temperaturas de clinkerización. 246

Figura 163. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_100 a diferentes temperaturas de clinkerización. 247

Figura 164. Gráfico comparativo del % de óxido de calcio libre (sin reaccionar) en los clínkeres fabricados a diferentes temperaturas. 250

Figura 165. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_A_1390 a: a) 100X, b) 200X, c) 200X, d) 500X, e) 500X y f) 1.000X. 253

Figura 166. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker CHM_2.5_A_1390 a: a) 200X y b) 500X. 254

Figura 167. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker MRM_2.5_A_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 500X y d) 500X. 255

Figura 168. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_SN_1390 a: a) 200X, b) 500X, c) 1.000X y d) 1.000X. 256

Figura 169. Microscopía óptica a 50X de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker: a) WST_0_T_1330, b) WST_0_T_1360 y c) WST_0_T_1390. 258

Figura 170. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_T_1330 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X…….. 261

Figura 171. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_T_1360 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 500X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X…….. 264

Figura 172. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_T_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 200X, f) 200X, g) 500X y h) 500X…….. 267

Figura 173. Microscopía óptica a 50X de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker: a) WST_50_T_1330, b) WST_50_T_1360 y c) WST_50_T_1390. 269

Figura 174. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_50_T_1330 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 200X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X…. 272

Figura 175. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_50_T_1360 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X…. 274

Figura 176. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_50_T_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X…. 276

Figura 177. Microscopía óptica a 50X de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker: a) WST_100_1345, b) WST_100_1360 y c) WST_100_1390. 278

Figura 178. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_100_1345 a: a) 100X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 500X…….. 281

Figura 179. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_100_1360 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 1.000X y h) 1.000X…. 284

Figura 180. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_100_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 500X, d) 500X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X…….. 286

Figura 181. Micrografía MEB de WST_0_T_1330 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF. 289

Figura 182. Micrografía MEB de WST_0_T_1330 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 290

Figura 183. Micrografía MEB de WST_0_T_1360 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF. 292

Figura 184. Micrografía MEB de WST_0_T_1360 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 293

Figura 185. Micrografía MEB de WST_0_T_1390 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF. 295

Figura 186. Micrografía MEB de WST_0_T_1390 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 296

Figura 187. Micrografía MEB de WST_50_T_1330 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF..... 299

Figura 188. Micrografía MEB de WST_50_T_1330 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 300

Figura 189. Micrografía MEB de WST_50_T_1360 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF..... 302

Figura 190. Micrografía MEB de WST_50_T_1360 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 303

Figura 191. Micrografía MEB de WST_50_T_1390 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF..... 305

Figura 192. Micrografía MEB de WST_50_T_1390 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 306

Figura 193. Micrografía MEB de WST_100_1345 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_2S y Zona 2: C_3A+C_4AF..... 309

Figura 194. Micrografía MEB de WST_100_1345 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 310

Figura 195. Micrografía MEB de WST_100_1360 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_2S y Zona 2: C_3A+C_4AF..... 312

Figura 196. Micrografía MEB de WST_100_1360 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 313

Figura 197. Micrografía MEB de WST_100_1390 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_2S y Zona 2: C_3A+C_4AF..... 315

Figura 198. Micrografía MEB de WST_100_1390 (3.000X) y mapeo elemental por EDS……..... 316

Figura 199. Comparación del porcentaje de óxido de calcio (%) libre de los clínkeres finales……. 326

Figura 200. Evolución del área superficial específica (S, cm^2/g) de los clínkeres finales para distintos tiempos de molienda y área superficial específica objetivo..... 329

Figura 201. Micrografía MEB de polvo de clínker WST_0_T_1360_F (500X) y espectros EDS en las zonas 1-4. 332

Figura 202. Micrografía MEB de polvo de clínker WST_50_T_1360_F (500X) y espectros EDS en las zonas 1-4. 333

Figura 203. Micrografía MEB de polvo de clínker WST_100_1360_F (500X) y espectros EDS en las zonas 1-5. 334

Figura 204. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_0_T_1360_F (1.000X) sin pulir y espectros EDS en las zonas 1-4. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF y Zona 4: CaO.. 338

Figura 205. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_0_T_1360_F (4.000X) sin pulir. Zona 1: C_3S y Zona 2: C_3A+C_4AF. 339

Figura 206. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_0_T_1360_F (4.000X) sin pulir. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF y Zona 4: CaO. 340

Figura 207. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_50_T_1360_F (1.000X) sin pulir y espectros EDS en las zonas 1-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: CaO..... 342

Figura 208. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_50_T_1360_F (2.500X) sin pulir. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF. 343

Figura 209. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_100_1360_F (1.000X) sin pulir y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_3S y Zona 2: C_2S. 345

Figura 210. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_100_1360_F (2.500X) sin pulir. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF. 346

Figura 211. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de los clínkeres finales WST_0_T_1360_F (línea roja), WST_50_T_1360_F (línea azul) y WST_100_1360_F (línea verde). 348

Figura 212. Evolución de la resistencia mecánica a la compresión (MPa) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado..... 359

Figura 213. Resistencia a la carbonatación del cemento CEM_WST_0_T_1306_F a los tiempos de curado: a) 1 día, b) 2 días, c) 3 días, d) 7 días, e) 28 días y f) 90 días..... 361

Figura 214. Resistencia a la carbonatación del cemento CEM_WST_50_T_F_1360 a los tiempos de curado: a) 1 día, b) 2 días, c) 3 días, d) 7 días, e) 28 días y f) 90 días..... 361

Figura 215. Resistencia a la carbonatación del cemento CEM_WST_100_F_1360 a los tiempos de curado: a) 1 día, b) 2 días, c) 3 días, d) 7 días, e) 28 días y f) 90 días. 362

Figura 216. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_0_T_1360_F para diferentes tiempos de curado. 365

Figura 217. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_50_T_1360_F para diferentes tiempos de curado. 366

Figura 218. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_100_1360_F para diferentes tiempos de curado. 367

Figura 219. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_0_T_1360_F (línea roja), CEM_WST_50_T_1360_F (línea azul) y CEM_WST_100_1360_F (línea verde) para 28 días de curado. 368

Figura 220. Micrografías MEB con detalle de crecimiento reticular del gel C-S-H y espectros EDS en las zonas 1-2. a) CEM_WST_0_T_1360_F_1 (30.000X) y b) CEM_WST_100_1360_F_1 (20.000X). Zona 1: C-S-H y Zona 2: C-H-S. 370

Figura 221. Comparativa de micrografías MEB del gel C-S-H (5.000X) para: a) CEM_WST_0_T_1360_F_1, b) CEM_WST_50_T_1360_F_1, c) CEM_WST_100_1360_F_1, d) CEM_WST_0_T_1360_F_3, e) CEM_WST_50_T_1360_F_3 y f) CEM_WST_100_1360_F_3. 371

Figura 222. Comparativa de micrografías MEB del gel C-S-H (500X) para: a) CEM_WST_0_T_1360_F_28, b) CEM_WST_50_T_1360_F_28, c) CEM_WST_100_1360_F_28, d) CEM_WST_0_T_1360_F_90, e) CEM_WST_50_T_1360_F_90 y f) CEM_WST_100_1360_F_90. 372

Figura 223. Comparativa de micrografías MEB del gel C-S-H (5.000X) para: a) CEM_WST_0_T_1360_F_28, b) CEM_WST_50_T_1360_F_28, c) CEM_WST_100_1360_F_28, d) CEM_WST_0_T_1360_F_90, e) CEM_WST_50_T_1360_F_90 y f) CEM_WST_100_1360_F_90. 373

Figura 224. Micrografía MEB de CEM_WST_0_T_1360_F_1 (7.000X) con detalle de crecimiento de cristal de portlandita (CH) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4. Zona 1: CH, Zona 2: CH, Zona 3: CH y Zona 4: C-H-S. 375

Figura 225. Evolución de los cristales de portlandita (CH) para CEM_WST_50_T_1360_F a los tiempos de curado: a) 3 días (20.000X), b) 3 días (50.000X), c) 7 días (5.000X), d) 14 días (1.500X), e) 28 días (1.000X) y f) 90 días (20.000X)…..... 376

Figura 226. Micrografías MEB con detalle de zonas de cristales de etringita (AFt). a) CEM_WST_0_T_1360_F_90 (10.000X) y b) CEM_WST_50_T_1360_F_90 (1.000X)……..... 377

Figura 227. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del cemento CEM_WST_0_T_1360_F a diferentes edades de curado.…..... 380

Figura 228. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del cemento CEM_WST_50_T_1360_F a diferentes edades de curado.…..... 382

Figura 229. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del cemento CEM_WST_100_1360_F a diferentes edades de curado.…..... 384

Figura 230. Evolución de la conductividad térmica (W/mK) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado. 387

Figura 231. Modelo Entidad-Relación del Proyecto Reliqua versión 1.0.…..... 398

Figura 232. Pantalla de acceso a software Reliqua versión 1.0..... 404

Figura 233. Pantalla de alta de productores de residuos. Software Reliqua versión 1.0……..... 406

Figura 234. Pantalla de alta de productores de residuos con buscador numérico LER. Software Reliqua versión 1.0..... 406

Figura 235. Pantalla de alta de productores de residuos con buscador texto LER. Software Reliqua versión 1.0.…..... 407

Figura 236. Pantalla de alta de gestores de residuos. Software Reliqua versión 1.0.... 407

Figura 237. Pantalla de alta de gestores de residuos con buscador numérico LER. Software Reliqua versión 1.0..... 408

Figura 238. Pantalla de alta de gestores de residuos con buscador texto LER. Software Reliqua versión 1.0.…..... 408

Figura 239. Pantalla de inicio - error identificación. Software Reliqua versión 1.0. ... 409

Figura 240. Pantalla de buscador de residuos - productores. Software Reliqua versión 1.0…….. 410

Figura 241. Pantalla de buscador de residuos – productores con buscador numérico LER. Software Reliqua versión 1.0..... 410

Figura 242. Pantalla de buscador de residuos – productores con buscador texto LER. Software Reliqua versión 1.0..... 411

Figura 243. Pantalla de buscador de residuos – productores con indicación de los gestores autorizados. Software Reliqua versión 1.0. 412

Figura 244. Pantalla de estadísticas de producción de residuos – productores. Software Reliqua versión 1.0. 412

Figura 245. Pantalla de listado de partes de residuos – productores. Software Reliqua versión 1.0…. 413

Figura 246. Pantalla de acceso a software Reliqua versión 2.0..... 414

Figura 247. Detalle de la zona de introducción de credenciales en la pantalla de acceso a software Reliqua versión 2.0. 415

LISTADO DE TABLAS

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

Tabla 1. Nomenclatura de los componentes mineralógicos del cemento. 12

Tabla 2. Tipos de cementos comunes, designación y denominación.[20] 19

Tabla 3. Tipos de cementos comunes resistentes a los sulfatos, designación y denominación.[20] 19

Tabla 4. Tipos de cemento en función de su clase de resistencia.[20] 20

Tabla 5. Producción de cemento de los principales países productores – Grupo G20 (Millones de t).[56] 25

Tabla 6. Propiedades de equilibrio de β-C_2S (belita), C_3S (alita), CH (portlandita), $C_{1.0}SH_{0.5}$ (11-Å tobermorita) y $C_{1.75}SH_{2.0}$ incluyendo la densidad (ρ), la compresibilidad (β), el coeficiente de expansión térmica (α), la constante de volumen (c_v) y las capacidades de calor específico a presión constante (c_p) se han calculado utilizando el potencial CSH FF.[28] 27

Tabla 7. Propiedades de transporte de β-C_2S (belita), C_3S (alita), CH (portlandita), $C_{1.0}SH_{0.5}$ (11-Å tobermorita) y $C_{1.75}SH_{2.0}$ incluyendo valores de conductividad térmica principal y conductividad térmica volumétrica.[28] 30

Tabla 8. Principales clasificaciones de la porosidad en la pasta de cemento hidratado.[72] 35

Tabla 9. Empresas asociadas a la Agrupación de fabricantes de cemento de España (OFICEMEN).[74] 36

Tabla 10. Objetivos medios estimados para el desarrollo de la estrategia de las 5Cs.[53] 57

Tabla 11. Nomenclatura de las materias primas y de los subproductos industriales. 79

Tabla 12. Porcentaje de humedad de los materiales tras su recepción en el laboratorio. 81

Tabla 13. Parámetros para triturado en molino planetario de bolas. 83

Tabla 14. Nomenclatura de los crudos. 90

Tabla 15. Etapas de clinkerizado con tiempo inicial, tiempo final, rampa de temperatura (Tª) y tiempo de mantenimiento a temperatura constante. 98

Tabla 16. Características del producto 106-ACETONA PURISS de la empresa ALCOHOLES DEL SUR, S.A.[214] 100

Tabla 17. Distribución granulométrica de la arena de referencia CEN.[215] 101

Tabla 18. Velocidades de la pala mezcladora de la amasadora.[215] 102

Tabla 19. Composición química (FRX, % peso) de las calizas. 142

Tabla 20. Composición química (FRX, % peso) de las arcillas. 143

Tabla 21. Composición química (FRX, % peso) de los subproductos industriales y del yeso…….. 144

Tabla 22. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 102 (polvo de caliza ANAYA). 171

Tabla 23. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 103 (polvo de caliza SANTO NICASIO 1). 171

Tabla 24. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 104 (polvo de caliza SANTO NICASIO 2). 171

Tabla 25. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 105 (polvo de caliza TITAN). 172

Tabla 26. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 106 (polvo de arcilla amarilla). 176

Tabla 27. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 107 (polvo de arcilla negra). 176

Tabla 28. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 108 (polvo de arcilla roja). 176

Tabla 29. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 109 (polvo de chamota)..... 182

Tabla 30. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 110 (polvo de lodos de corte y pulido de mármol). 183

Tabla 31. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 111 (polvo de escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL). 183

Tabla 32. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 112 (polvo de yeso)……..... 183

Tabla 33. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados con caliza ANAYA. 196

Tabla 34. Composición química estimada (% en peso) del crudo diseñado con caliza ANAYA sin subproductos y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto chamota para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales. 198

Tabla 35. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto mármol y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto PAVAL para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales..... 199

Tabla 36. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en masa (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados con caliza ANAYA..... 200

Tabla 37. Composición química (FRX, % peso) del crudo diseñado con caliza ANAYA sin subproductos y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto chamota……..... 201

Tabla 38. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto mármol y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto PAVAL. 201

Tabla 39. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1. 212

Tabla 40. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1 para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales..... 212

Tabla 41. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en peso (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1……..... 213

Tabla 42. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1..... 214

Tabla 43. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados con caliza TITAN. 220

Tabla 44. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados con caliza TITAN para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales. 221

Tabla 45. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en peso (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados con caliza TITAN. 222

Tabla 46. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados con caliza TITAN…….. 223

Tabla 47. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales. 230

Tabla 48. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales..... 230

Tabla 49. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en peso (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales…..... 231

Tabla 50. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales. 232

Tabla 51. Nomenclatura de los clínkeres fabricados para determinar la temperatura de clinkerización óptima. 238

Tabla 52. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 181 (WST_0_T_1330)..... 297

Tabla 53. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 183 (WST_0_T_1360)..... 297

Tabla 54. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 185 (WST_0_T_1390)..... 298

Tabla 55. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 187 (WST_50_T_1330)..... 307

Tabla 56. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 189 (WST_50_T_1360)..... 307

Tabla 57. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 191 (WST_50_T_1390)..... 308

Tabla 58. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 193 (WST_100_1345). 317

Tabla 59. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 195 (WST_100_1360). 317

Tabla 60. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 197 (WST_100_1390). 318

Tabla 61. Resultado satisfactorio (✓), no satisfactorio (X) o no realizado (-) para los ensayos de los diferentes tipos de clínker..... 319

Tabla 62. Nomenclatura de los clínkeres finales. 323

Tabla 63. Composición química (FRX, % peso) de los clínkeres finales. 324

Tabla 64. Resultados de la determinación del pH de los clínkeres finales..... 326

Tabla 65. Resultados de la determinación de la densidad (ρ, g/cm^3) de los clínkeres finales……. 327

Tabla 66. Área superficial específica (S, cm^2/g) de los clínkeres finales para distintos tiempos de molienda. 329

Tabla 67. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 201 (polvo de clínker WST_0_T_1360_F). 335

Tabla 68. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 202 (polvo de clínker WST_50_T_1360_F). 335

Tabla 69. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 203 (polvo de clínker WST_100_1360_F). 336

Tabla 70. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 204 (fragmento de clínker WST_0_T_1360_F). 339

Tabla 71. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 207 (fragmento de clínker WST_50_T_1360_F). 343

Tabla 72. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 209 (fragmento de clínker WST_100_1360_F). 345

Tabla 73. Resultados químicos de los lixiviados del ensayo TCLP de la US-EPA (ppb) de los clínkeres finales y la concentración máxima de contaminantes para las características de toxicidad y para los límites máximos permisibles para el agua potable……...351

Tabla 74. Nomenclatura de los cementos finales. 353

Tabla 75. Agua de consistencia (%) de los cementos finales. 353

Tabla 76. pH de los cementos finales. 354

Tabla 77. Tiempos de principio (min) y de final (h) de fraguado de los cementos fabricados…..... 356

Tabla 78. Expansividad (mm) de los cementos fabricados. 357

Tabla 79. Resistencia mecánica a la compresión (MPa) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado. 359

Tabla 80. Profundidad de carbonatación (mm) producida en los cementos fabricados para diferentes edades de curado. 362

Tabla 81. Relación media Ca/Si del gel C-S-H para los cementos fabricados a 28 y 90 días de curado obtenida a partir de los resultados del análisis químico por EDS. 372

Tabla 82. Zonas características del espectro IR para las pastas de cemento hidratado.[328]…….378

Tabla 83. Conductividad térmica (W/mK) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado. 386

SIGLAS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

€	Euro
®	Marca registrada
A	Al_2O_3 (nomenclatura de la industria del cemento)
Å	Ángstrom
a. C.	Antes de Cristo
a/c	Relación agua/cemento
A_A	Arcilla amarilla
A_N	Arcilla negra
A_R	Arcilla roja
AFm	Monosulfato hidratado
AFt	Etringita
AISI	American Iron and Steel Institute
AM	Módulo de fundentes o Aluminum Modulus
APL	Anteproyecto de Ley
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflectancia total atenuada
ATR-FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada o Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance
BPC	Belite Portland cement

C	CaO (nomenclatura de la industria del cemento)
C_A	Caliza ANAYA
C_SN_1	Caliza SANTO NICASIO 1
C_SN_2	Caliza SANTO NICASIO 2
C_T	Caliza TITAN
C_2S	Silicato dicálcico o belita (nomenclatura de la industria del cemento)
C_3A	Aluminato tricálcico (nomenclatura de la industria del cemento)
C_3S	Silicato tricálcico o alita (nomenclatura de la industria del cemento)
C_4AF	Ferritoaluminato tetracálcico (nomenclatura de la industria del cemento)
cal	Caloría
CEHOPU	Centro de Estudios Históricos de Obras Públicas y Urbanismo
CEM	Cemento o Cement
CEN	Comité Europeo de Normalización
CH	Portlandita
CHM	Chamota
CI	Forma polimórfica cúbica C_3A
CII	Forma polimórfica cúbica C_3A
cm	Centímetro
cm^3	Centímetro cúbico
CO_2	Dióxido de carbono

COP	Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
COP-MOP	Conferencia de las Partes en calidad de reunión de las Partes del Protocolo de Kioto
c_p	Capacidad de calor específico a presión constante
CPB	Cemento Portland belítico
CPC	Cemento Portland Compuesto
CPO	Cemento Portland ordinario
CSAC	Cemento de sulfoaluminato de calcio
C-S-H	Silicato de calcio hidratado
c_v	Constante de volumen
d	Distancia interatómica
D	Humo de sílice (nomenclatura de la industria del cemento)
d. C.	Después de Cristo
DRX	Difracción de rayos X
DRXP	Difracción de rayos X en polvo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Análisis termogravimétrico derivado
EDS	Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X
EDX	Energy dispersive X-ray analysis
EE. UU.	Estados Unidos de América

EEEC	Estrategia Española de Economía Circular
EN	Norma europea
endo	Endotérmico
EPA	Agencia de Protección Ambiental
EPI	Equipo de protección individual
EU	European Union
exo	Exotérmico
F	Factor de equivalencia
F	Fe_2O_3 (nomenclatura de la industria del cemento)
F_c	Carga máxima de rotura
FCC	Catalizador gastado del craqueo catalítico
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramo
G20	Grupo de los 20. El G20 es el grupo de los países más poderosos del mundo que representan el 85% de la economía mundial y está compuesto por 19 países más la Unión Europea
GCCA	Global Cement and Concrete Association
GEI	Gases de efecto invernadero
GHG	Greenhouse gas

GIS	Geographic information system
GJ	Gigajulio
H	H_2O (nomenclatura de la industria del cemento)
h	Hora
Ibm2	Grupo espacial C_4AF
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
IECA	Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones
IPCC	Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático
IR	Espectroscopía Infrarroja
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Julio
K	Clínker de cemento Portland (nomenclatura de la industria del cemento)
K	Grado Kelvin
K	K_2O (nomenclatura de la industria del cemento)
keV	Kiloelectronvoltio
Kg	Kilogramo
kJ	Kilojulio
kV	Kilovoltio

kW	Kilovatio
kWh	Kilovatio hora
L	Cemento con baja resistencia inicial (nomenclatura de la industria del cemento)
l	Litro
L, LL	Caliza (nomenclatura de la industria del cemento)
LER	Lista Europea de Residuos
LOI	Pérdida por ignición o Loss on ignition
LSF	Módulo de saturación de cal o Lime Saturation Factor
M	Forma polimórfica monoclínica C_3A
m	Metro
M	MgO (nomenclatura de la industria del cemento)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
M_f	Masa final
mg	Miligramo
M_I	Fase monoclínica C_3S
M_i	Masa inicial
M_{II}	Fase ortorrómbica C_3S
M_{III}	Fase monoclínica C_3S
min	Minuto

ml	Mililitro
mm	Milímetro
MPa	MegaPascal
MRM	Lodos de corte y pulido de mármol
Mton-eq.	Millones de toneladas equivalentes
N	Cemento con resistencia inicial ordinaria (nomenclatura de la industria del cemento)
N	Na_2O (nomenclatura de la industria del cemento)
N	Newton
nA	Nanoamperio
nm	Nanómetro
Nº	Número
O	Forma polimórfica ortorrómbica C_3A
ºC	Grado Celsius
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OFICEMEN	Agrupación de fabricantes de cemento de España
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OPC	Ordinary Portland cement
P	P_2O_5 (nomenclatura de la industria del cemento)

P	Puzolana natural (nomenclatura de la industria del cemento)
Pa	Pascal
pA	Picoamperio
Pcmn	Grupo espacial C_4AF
ppb	Partículas por billón
ppm	Partículas por millón
ppt	Partículas por trillón
PVL	Escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL
Q	Puzolana natural calcinada (nomenclatura de la industria del cemento)
R	Cemento con resistencia inicial elevada (nomenclatura de la industria del cemento)
R	Fase romboédrica C_3S
RAE	Real Academia Española
R_c	Resistencia mecánica a la compresión
rpm	Revoluciones por minuto
RSC	Recurso Minero de la Sección C
S	Área superficial específica
S	Escoria granulada de horno alto (nomenclatura de la industria del cemento)
s	Segundo

S	SiO_2 (nomenclatura de la industria del cemento)
S.A.	Sociedad Anónima
S.A.U.	Sociedad Anónima Unipersonal
S.L.	Sociedad Limitada
S.L.U.	Sociedad Limitada Unipersonal
SAB	Cemento sulfobelítico
SCAI	Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación
SE	Electrones secundarios
SEM	Scanning electron microscopy
SIG	Sistema de información geográfica
SM	Módulo de silicio o Silica Modulus
SNL	Société Nouvelle du Littoral
SR	Cemento sulforresistente (nomenclatura de la industria del cemento)
T	Esquisto calcinado (nomenclatura de la industria del cemento)
T	TiO_2 (nomenclatura de la industria del cemento)
t	Tonelada
Tª	Temperatura
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TG	Análisis termogravimétrico
T_I	Fase triclínica C_3S

T_{II}	Fase triclínica C_3S
T_{III}	Fase triclínica C_3S
u.a.	Unidades arbitrarias
UE	Unión Europea
UNE	Una Norma Española
US-EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
V	Ceniza volante silícea (nomenclatura de la industria del cemento)
V	Voltio
vs.	"Frente a" o "Versus"
W	Ceniza volante calcárea (nomenclatura de la industria del cemento)
W	Vatio
W/mK	Vatio por metro-Kelvin
WBCSD	Consejo Empresarial Mundial para el Desarrollo Sostenible o World Business Council for Sustainable Development
WHO	World Health Organization
X	Aumentos
XRD	X-ray diffraction
Y	Yeso (nomenclatura de la industria del cemento)
z	Número de moles de agua
α	Coeficiente de expansión térmica

β	Compresibilidad
η	Grado de hidratación
H	Viscosidad del aire
θ	Ángulo de incidencia
λ	Longitud de onda
µm	Micrómetro
ρ	Densidad
ρ_i	Densidad de masa

RESUMEN

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

La humanidad se encuentra inmersa en un momento límite en el que poder hacer frente con éxito al mayor desafío de su actualidad, el cambio climático. Desde el estallido de la Revolución Industrial, y de forma más acentuada en el último siglo y medio, la humanidad ha sido responsable de un aumento drástico en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), producidas en gran medida por la industrialización y por la quema de combustibles fósiles, así como por la deforestación y por la agricultura a gran escala. Entre los gases de efecto invernadero, el más abundante es el dióxido de carbono (CO_2), con aproximadamente dos tercios de todos los tipos de gases de efecto invernadero.[1] Este GEI se produce fundamentalmente en la quema de combustibles fósiles.

En el año 2015, y tras cuatro años de negociaciones, se adoptó en la celebración de la vigésimo primera sesión de la Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP21), así como la undécima sesión de la Conferencia de las Partes en calidad de reunión de las Partes del Protocolo de Kioto (COP-MOP11), celebradas en París, el denominado Acuerdo de París. Este Acuerdo global de cambio climático, de carácter jurídicamente vinculante, obliga a todos los países a participar en las reducciones globales de los GEI.[2]

Teniendo en cuenta lo anterior, el 11 de diciembre de 2019 se puso en marcha dentro de la Unión Europea el denominado “Pacto Verde Europeo” o “European Green Deal”.[3] Este Pacto Verde Europeo establece un plan de acción para: impulsar un uso eficiente de los recursos mediante el paso a una economía limpia y circular, así como restaurar la biodiversidad y reducir la contaminación.

Además del aumento de emisiones de GEI, el aumento de la actividad industrial incrementa la cantidad de residuos generados. Actualmente, la mayoría de los residuos que se generan en la industria de la construcción o en la industria minera tienen como destino final su depósito en vertederos, lo cual genera numerosos problemas medioambientales y mayores costos para las empresas. Por tanto, es imprescindible encontrar nuevas fórmulas que permitan absorber los residuos generados en el proceso productivo.

Teniendo en cuenta el concepto de Economía Circular: "Una economía circular tiene como objetivo mantener el valor de los productos, materiales y recursos durante el mayor tiempo posible devolviéndolos al ciclo del producto al final de su uso,

minimizando al mismo tiempo la generación de residuos. Cuantos menos productos se desechen, menos material se extraerá, mejorando nuestro medioambiente. Este proceso comienza al principio del ciclo de vida de un producto: los procesos de producción y diseño de productos inteligentes pueden ayudar a ahorrar recursos, evitar la gestión ineficiente de los residuos y crear nuevas oportunidades de negocio".[4] En el año 2015, la Comisión Europea adoptó el ambicioso Plan de Acción de la UE para la Economía Circular, en el cual se establece un programa de 54 acciones concretas que abarcan todo el ciclo de vida del producto: desde la producción y el consumo hasta la gestión de los desechos y el mercado de materias primas secundarias.[4]

El cemento es uno de los principales materiales de construcción fabricados y utilizados a nivel mundial. Sus buenas prestaciones a nivel de durabilidad y su compatibilidad con otros elementos de construcción permiten la fabricación de materiales compuestos con mejores propiedades.[5] Por el contrario, la industria de fabricación del cemento es una de las principales industrias en cuanto a emisiones de GEI, tomando como referencia que aproximadamente se genera 1 tonelada de CO_2 por cada tonelada de cemento Portland ordinario (CPO) producida[6-8] y que el total de las emisiones de CO_2 producidas por la industria del cemento suponen aproximadamente el 8% de las emisiones de CO_2 globales.[9]

Además de lo anterior, la industria de fabricación del cemento consume una gran cantidad de materias primas, principalmente piedra caliza, arcillas o margas. La extracción y el procesado de estas materias primas para la industria de fabricación del cemento también llevan asociados una serie de costes y de emisiones de GEI, así como el correspondiente deterioro del medioambiente por la generación de espacios degradados.

Teniendo en cuenta todo esto, es imprescindible disminuir las emisiones de GEI de la industria de fabricación del cemento para cumplir con el Acuerdo de París, así como utilizarla como palanca de cambio en el nuevo concepto de Economía Circular por su gran capacidad de absorción de residuos industriales como materia prima en el proceso de fabricación del cemento.

Los cementos Portland belíticos (CPB) o cementos belíticos, comparados con los cementos Portland Ordinarios (CPO), poseen una mayor proporción en su composición de silicato dicálcico (belita, C_2S) frente a silicato tricálcico (alita, C_3S). Además, el silicato dicálcico posee unas menores necesidades energéticas en su proceso de

formación. Esta inversión de las proporciones de los silicatos mayoritarios presentes en el clínker de cemento conlleva a una reducción de las emisiones de CO_2 debida a dos factores principales: la menor necesidad de temperatura de clinkerización, aproximadamente 100-150 ºC menos que los CPO,[10] que implica una reducción del consumo de energía y la reducción de las necesidades de piedra caliza como materia prima, lo cual disminuye las emisiones de CO_2 en el proceso de descarbonatación en el horno. La reducción de la demanda energética de los CPB frente a los CPO se puede contabilizar en el ahorro de aproximadamente 150 kJ/kg.[11] Además, el factor energético supone entre el 30 – 40% del coste total de producción.[12]

Por contra, los cementos ricos en belita (C_2S) poseen menores resistencias iniciales que los CPO, debido principalmente a que la belita tiene una cinética de hidratación más lenta que la alita (C_3S). Esta cinética de hidratación en la belita dependerá del polimorfo obtenido en el proceso de fabricación, que en la belita puede ser de cinco formas diferentes denominadas: α, α'_H, α'_L, β y γ.

En esta investigación se ha estudiado la producción y el desarrollo de diferentes tipos de cemento con alto contenido en belita, teniendo como principal característica la valorización de subproductos industriales en su composición como materias primas, mejorando así la circularidad en la producción de cemento. Además, se ha propuesto como solución para superar el bajo desarrollo de la resistencia mecánica a la compresión en las edades tempranas del cemento, la estabilización de los polimorfos de belita más activos hidráulicamente (α, α'_H, α'_L y β) mediante el enfriamiento rápido del clínker de cemento.

Para el diseño del clínker de cemento se han caracterizado como materias primas un total de 4 tipos de piedras calizas con diferente composición y 3 tipos de arcillas. Asimismo, se ha estudiado la incorporación de 3 tipos de residuos o subproductos industriales en diferentes proporciones. Se ha tenido en cuenta previamente que, según su composición química, los subproductos utilizados permitan, en primer lugar, sustituir total o parcialmente la cantidad de materia prima a utilizar y, en segundo lugar, que actualmente se produzcan a nivel global en grandes cantidades. De esta forma, los subproductos estudiados son: chamota, procedente de la industria cerámica; lodos de corte y pulido de mármol, procedentes del proceso de extracción y transformación del mármol; así como escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL, procedentes de la industria del aluminio secundario.

Inicialmente se han diseñado y analizado diferentes formulaciones de crudos para la fabricación del clínker de cemento. Para ello se ha tenido en cuenta que el porcentaje de belita (C_2S) de los crudos diseñados sea del 60-65% en peso, aproximadamente. Teniendo en cuenta este valor de C_2S como referencia, el resto de los componentes mayoritarios del clínker de cemento (C_3S, C_3A y C_4AF) variará, tomando como base de cálculo las Ecuaciones de Bogue modificadas, los índices de calidad (LSF, AM, SM), la relación CaO/SiO_2, así como la normativa aplicable. En total se han diseñado 17 crudos para la fabricación de clínker de cemento diferentes.

Posteriormente se ha estudiado la influencia de la temperatura de clinkerización y de la velocidad de enfriamiento en la formación de las diferentes fases del clínker de cemento y en el desarrollo de su microestructura y morfología. Las temperaturas de estudio han sido 1.300 ºC, 1.330 ºC, 1.345 ºC, 1.360 ºC, 1.390 ºC y 1.420 ºC. En el estudio de la composición mineralógica se ha observado que los clínkeres fabricados a temperaturas inferiores a 1.360 ºC, aun sometiéndolos a un proceso de enfriamiento rápido, contienen el polimorfo γ- belita. Los resultados obtenidos mediante microscopía óptica de luz reflejada muestran que el aumento de la temperatura de clinkerización genera una mayor madurez en los cristales de silicatos con tamaños superiores y contornos más definidos. Estas características también se pueden comprobar en el estudio de morfología realizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Una vez seleccionados los clínkeres con mejores características técnicas y su temperatura óptima de clinkerización, se ha procedido a la fabricación final en gran producción. Los tres clínkeres finales tienen como principal diferencia la cantidad de subproductos industriales que se utilizan. Por un lado, se ha fabricado el clínker WST_0_T_1360_F, que solo se compone de la mezcla de piedra caliza TITAN y de tres tipos de arcillas. El segundo clínker fabricado, denominado WST_50_T_1360_F, utiliza las mismas materias primas que el anterior, pero tiene la característica de que se sustituye un 50% en peso de las materias primas por subproductos industriales. Finalmente, el tercer clínker fabricado es el denominado WST_100_1360_F, en el cual el 100% de la composición corresponde a una mezcla de subproductos industriales.

Con los clínkeres finales fabricados, se ha realizado un control de calidad mediante el cálculo de su composición química y la determinación del contenido de óxido de calcio libre sin reaccionar, todo ello para comprobar que se mantienen las características del clínker observadas en el estudio a diferentes temperaturas.

Posteriormente se analizan diversas características de los clínkeres finales, como es el cálculo de la densidad, la determinación de su pH, el análisis del tiempo de molienda necesario y el área superficial específica del clínker de cemento mediante el método de permeabilidad al aire (método Blaine). Además, se estudia la morfología del clínker mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas (MEB/EDS) y se realiza el análisis de las fases del clínker mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

Por último, con el fin de evaluar el comportamiento ambiental de los clínkeres de cemento finales, se procede al estudio de la lixiviación de los componentes inorgánicos del clínker mediante el ensayo TCLP de la US-EPA. Según las concentraciones liberadas de elementos peligrosos para cada uno de ellos, y teniendo en cuenta los límites de toxicidad marcados en el TCLP de la US-EPA, los tres clínkeres se encuentran por debajo de los límites establecidos para su clasificación como residuos peligrosos. Así mismo, se han analizado los resultados obtenidos comparándolos con los límites establecidos por la EPA, la OMS y la UE para el agua potable. En este sentido, los clínkeres superan en algunos casos los límites de Cr, Al y Hg, por lo que puede ser que se requiera un agente reductor para asegurar que no se superan los límites establecidos para el lixiviado en el uso del cemento. Aun así, hay que tener en cuenta que lo más probable es que al utilizar el cemento final en los tres casos, una parte del Cr, del Al y del Hg se inmovilice en las fases mineralógicas formadas durante la hidratación de la matriz de cemento.

Finalmente, se ha procedido al estudio y control de las características de los cementos fabricados a partir de los tres clínkeres finales. Para ello se fabrican los cementos CEM_WST_0_T_1360_F, CEM_WST_50_T_1360_F y CEM_WST_100_1360_F añadiendo al polvo de clínker un 5% en peso de yeso como regulador de fraguado. Además, se comprueba que el área superficial específica del cemento es superior a 3.800 ± 100 (cm^2/g), que es el objetivo marcado para el cemento final en esta investigación. Las características que se han analizado para las pastas de cemento son: la determinación del agua de consistencia, la determinación del pH, los tiempos inicial y final de fraguado, así como la estabilidad a volumen. En todos los casos, las características analizadas superan los mínimos marcados para los CPO en la normativa vigente.

Además, se estudian las propiedades y la evolución del cemento a diferentes tiempos de curado mediante la fabricación de probetas de mortero. Así, se realizan los

ensayos de determinación de la resistencia mecánica a la compresión y determinación de la resistencia a la carbonatación a las edades de curado de 1, 2, 3, 7, 28 y 90 días. Destacar que, para los tres cementos, y como era de esperar para los cementos con alto contenido en silicato dicálcico, el desarrollo inicial de la resistencia a la compresión de las probetas fabricadas se reduce en comparación con la resistencia que marca la normativa vigente para los CPO. A partir de los 28 días de curado, el resultado de resistencia mecánica a la compresión en los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F puede ser comparable con los resultados que marca la normativa vigente para el CPO CEM I 32,5 N, mientras que en el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F no se alcanzan estos niveles de resistencia al observarse una hidratación más lenta de sus fases. Además, en ninguna de las probetas analizadas hasta 90 días de curado se muestran signos de carbonatación.

Finalmente se ha realizado el estudio de la evolución de las fases hidratadas de las pastas de cemento a las edades de curado de 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días mediante los ensayos de: difracción de rayos X en polvo, microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X, así como por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada. Se observa que los principales productos de hidratación formados son el gel C-S-H, así como cristales de portlandita y de etringita. A medida que el tiempo de curado es superior, la cantidad de portlandita crece, disminuyendo la cantidad de etringita y de fases anhidras en el cemento hidratado. La evolución de la conductividad térmica del cemento con la hidratación ha sido también estudiada.

ABSTRACT

Circularity
on
cement
production.
Valorizing
industrial
by-products
into
innovative,
low
energy
cements.

Humanity is immersed in a limit moment in which it can successfully face the greatest challenge of its time, climate change. Since the outbreak of the Industrial Revolution, and more markedly in the last century and a half, humanity has been responsible for a dramatic increase in greenhouse gas (GHG) emissions, produced largely by industrialization and the burning of fossil fuels, as well as by deforestation and large-scale agriculture. Among the greenhouse gases, the most abundant is carbon dioxide (CO_2), with approximately two-thirds of all types of greenhouse gases.[1] This GHG is produced mainly in the burning of fossil fuels.

In 2015, after four years of negotiations, the so-called Paris Agreement was adopted at the twenty-first session of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change (COP21), as well as at the eleventh session of the Conference of the Parties serving as the Meeting of the Parties to the Kyoto Protocol (COP-MOP11), held in Paris. This global, legally binding climate change agreement obliges all countries to participate in global GHG reductions.[2]

In view of the above, on 11 December 2019 the so-called "European Green Deal" was launched within the European Union.[3] This European Green Deal establishes an action plan to: boost efficient resource use by moving to a clean and circular economy, as well as restoring biodiversity and reducing pollution.

In addition to the increase in GHG emissions, the increase in industrial activity increases the amount of waste generated. Currently, most of the waste generated in the construction industry or in the mining industry has its final destination in landfills, which generates numerous environmental problems and higher costs for companies. Therefore, it is essential to find new formulas that allow the absorption of waste generated in the production process.

Taking into account the concept of Circular Economy: " A circular economy aims to maintain the value of products, materials and resources for as long as possible by returning them into the product cycle at the end of their use, while minimising the generation of waste. The fewer products we discard, the less materials we extract, the better for our environment. This process starts at the very beginning of a product's lifecycle: smart product design and production processes can help save resources, avoid inefficient waste management and create new business opportunities".[4] In 2015, the European Commission adopted the ambitious EU Action Plan for the Circular Economy,

which sets out a programme of 54 concrete actions covering the entire product life cycle: from production and consumption to waste management and the market for secondary raw materials.[4]

Cement is one of the main construction materials manufactured and used worldwide. Its good performance in terms of durability and its compatibility with other construction elements allows the manufacture of composite materials with better properties.[5] On the contrary, the cement manufacturing industry is one of the main industries in terms of GHG emissions, taking as a reference that approximately 1 ton of CO_2 is generated for every ton of ordinary Portland cement (OPC) produced[6-8] and that the total CO_2 emissions produced by the cement industry account for approximately 8% of global CO_2 emissions.[9]

In addition to the above, the cement manufacturing industry consumes a large amount of raw materials, mainly limestone, clays or marls. The extraction and processing of these raw materials for the cement manufacturing industry is also associated with a series of costs and GHG emissions, as well as the corresponding deterioration of the environment due to the generation of degraded spaces.

Bearing all this in mind, it is essential to reduce the GHG emissions of the cement manufacturing industry in order to comply with the Paris Agreement, as well as to use it as a lever for change in the new concept of the Circular Economy due to its great capacity to absorb industrial waste as a raw material in the cement manufacturing process.

Belite Portland cements (BPC) or belite cements, compared to ordinary Portland cements (OPC), have a higher proportion in their composition of dicalcium silicate (belite, C_2S) versus tricalcium silicate (alite, C_3S). In addition, dicalcium silicate has lower energy requirements in its formation process. This inversion of the proportions of the majority silicates present in cement clinker leads to a reduction in CO_2 emissions due to two main factors: the lower need for clinkerization temperature, approximately 100-150 ºC less than OPC,[10] which implies a reduction in energy consumption and a reduction in the need for limestone as a raw material, which reduces CO_2 emissions in the kiln decarbonation process. The reduction in energy demand of BPC versus OPC can be counted in the savings of approximately 150 kJ/kg.[11] In addition, the energy factor accounts for 30 - 40% of the total production cost.[12]

In contrast, belite-rich cements (C_2S) have lower initial resistances than OPC, mainly because belite has a slower hydration kinetic than alite (C_3S). This kinetics of hydration in belite will depend on the polymorph obtained in the manufacturing process, which in belite can be of five different forms called: α, α'_H, α'_L, β y γ.

This research has studied the production and development of different types of cement with high belite content, having as main characteristic the valorization of industrial by-products in their composition as raw materials, thus improving the circularity in cement production. In addition, it has been proposed as a solution to overcome the low development of mechanical resistance to compression in the early ages of cement, the stabilization of the most hydraulically active belite polymorphs (α, α'_H, α'_L y β) through the rapid cooling of cement clinker.

For the design of the cement clinker a total of 4 types of limestone with different composition and 3 types of clays have been characterized as raw materials. Likewise, the incorporation of 3 types of waste or industrial by-products in different proportions has been studied. It has previously been taken into account that, depending on their chemical composition, the by-products used allow a total or partial replacement of the quantity of raw material to be used. Secondly, that they are currently produced globally in large quantities. Thus, the by-products studied are: chamotte, from the ceramic industry; marble cutting and polishing sludge, from the marble extraction and transformation process; as well as salt slag from secondary aluminum production or PAVAL, from the secondary aluminum industry.

Initially, different blend formulations have been designed and analyzed for the manufacture of cement clinker. The percentage of belite (C_2S) in the designed blends has been taken into account to be approximately 60-65% in weight. Taking this C_2S value as a reference, the rest of the majority components of the cement clinker (C_3S, C_3A and C_4AF) will vary, taking as a basis for calculation the modified Bogue Equations, the quality indices (LSF, AM, SM), the CaO/SiO_2 ratio, as well as the applicable regulations. In total, 17 different blends have been designed for the manufacture of cement clinker.

Subsequently, the influence of clinkerization temperature and cooling speed on the formation of the different phases of cement clinker and on the development of its microstructure and morphology has been studied. The study temperatures were 1300 ºC, 1330 ºC, 1345 ºC, 1360 ºC, 1390 ºC and 1420 ºC. In the study of the mineralogical

composition it has been observed that clinkers manufactured at temperatures below 1360 ºC, even when subjected to a rapid cooling process, contain the polymorph γ- belite. The results obtained by reflected light microscopy show that the increase of the clinkerization temperature generates a greater maturity in the silicate crystals with higher sizes and more defined contours. These characteristics can also be checked in the morphology study carried out by scanning electron microscopy (SEM).

Once the clinkers with the best technical characteristics and optimal clinkerization temperature have been selected, the final production has been carried out in large scale. The three final clinkers have as main difference the amount of industrial by-products used. On the one hand, the clinker WST_0_T_1360_F has been manufactured, which only consists of the mixture of limestone TITAN and three types of clays. The second clinker manufactured, called WST_50_T_1360_F, uses the same raw materials as the previous one, but has the characteristic that 50% in weight of the raw materials are replaced by industrial by-products. Finally, the third clinker manufactured is called WST_100_1360_F, in which 100% of the composition corresponds to a mixture of industrial by-products.

With the final clinkers manufactured, a quality control has been carried out by calculating their chemical composition and determining the content of unreacted free calcium oxide, all this to check that the characteristics of the clinker observed in the study are maintained at different temperatures. Subsequently, various characteristics of the final clinkers are analyzed, such as the calculation of the density, the determination of pH, the analysis of the necessary grinding time and the specific surface area of the cement clinker by means of the air permeability method (Blaine method). In addition, the morphology of the clinker is studied by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX) and the analysis of the clinker phases is carried out by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR-FTIR).

Finally, in order to evaluate the environmental behavior of the final cement clinkers, we proceed to study the leaching of the inorganic components of the clinker by means of the TCLP test of the US-EPA. According to the released concentrations of hazardous elements for each of them, and taking into account the toxicity limits marked in the TCLP of the US-EPA, the three clinkers are below the limits established for their classification as hazardous waste. Likewise, the results obtained have been analyzed by comparing them with the limits established by the EPA, the WHO and the EU for drinking

water. In this way, the clinkers in some cases exceed the limits of Cr, Al and Hg, so a reducing agent may be required to ensure that the limits set for leaching in the use of cement are not exceeded. Even so, it must be taken into account that it is most likely that by using the final cement in all three cases, a part of the Cr, Al and Hg will be immobilized in the mineralogical phases formed during the hydration of the cement matrix.

Finally, the characteristics of the cements manufactured from the three final clinkers have been studied and controlled. For this purpose, CEM_WST_0_T_1360_F, CEM_WST_50_T_1360_F and CEM_WST_100_1360_F cements are manufactured by adding 5 wt.% of gypsum to the clinker powder as a setting regulator. In addition, it is verified that the specific surface area of the cement is greater than 3800 ± 100 (cm^2/g), which is the objective marked for the final cement in this investigation. The characteristics that have been analyzed for the cement pastes are: the determination of the water consistency, the determination of the pH, the initial and final setting times, as well as the stability to volume. In all cases, the characteristics analyzed exceed the minimum requirements for OPC in current regulations.

In addition, the properties and evolution of cement at different curing times are studied through the production of mortar samples. Thus, tests are carried out to determine the mechanical resistance to compression and to determine the resistance to carbonation at the curing ages of 1, 2, 3, 7, 28 and 90 days. It should be noted that, for the three cements, and as expected for cements with a high dicalcium silicate content, the initial development of the compression resistance of the manufactured specimens is reduced in comparison with the resistance established by the regulations in force for OPC. After 28 days of curing, the result of mechanical resistance to compression in CEM_WST_0_T_1360_F and CEM_WST_50_T_1360_F cements can be compared with the results established by the regulations in force for OPC CEM I 32.5 N, while in the case of CEM_WST_100_1360_F cement these resistance levels are not reached due to a slower hydration of its phases. In addition, none of the samples tested up to 90 days after curing show any signs of carbonation.

Finally, the study of the evolution of the hydrated phases of the cement pastes at the curing ages of 1, 3, 7, 14, 28 and 90 days has been carried out by means of the following tests: XRD, SEM-EDX, as well as ATR-FTIR. It is observed that the main hydration products formed are C-S-H gel, as well as portlandite and ettringite crystals. As the cure time is longer, the amount of portlandite increases, decreasing the amount of

ettringite and anhydrous phases in the hydrated cement. The evolution of the thermal conductivity of cement with hydration has also been studied.

OBJETIVOS

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

Para el proyecto de investigación realizado en esta Tesis Doctoral se han establecido una serie de objetivos realistas y a la vez novedosos que inciden en la necesaria interdisciplinaridad de los estudios de materiales desde un punto de vista de las Ingenierías Química, de Materiales y Civil, aplicando herramientas de gestión y análisis de los datos espaciales, especialmente los SIG. De acuerdo con el estudio y análisis de la problemática ambiental actual producida por la evolución de los gases de efecto invernadero y su relación con la industria de producción de cemento, los objetivos generales que se han establecido han sido:

1. Valorización y aprovechamiento de diferentes subproductos industriales para la obtención de un nuevo clínker de cemento de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico, más ecológico y medioambientalmente sostenible, mejorando la circularidad en la producción de cemento.

2. Examen y descripción de los centros de deposición y gestión de residuos, así como las redes existentes de distribución y circulación de dichos subproductos industriales con utilidad para el presente proyecto.

3. Diseño de procedimientos susceptibles de ser patentados para el desarrollo de nuevos métodos de fabricación en la producción de cementos.

Para alcanzar estos objetivos generales, se han planteado como objetivos específicos:

1. Seleccionar las materias primas y subproductos industriales candidatos a ser utilizados en la fabricación de los crudos de clínker de cemento, en función de sus características previas y capacidad de generación.

2. Caracterizar y estudiar las materias primas y los subproductos industriales que se utilizan para elaborar el clínker de cemento con alto contenido en silicato dicálcico.

3. Optimizar la cantidad de subproducto que deben contener los diferentes crudos de cemento fabricados y optimización, a su vez, de los parámetros del proceso de producción para generar un clínker con alto porcentaje de fase mineralógica belítica y de su forma alotrópica β- belita.

4. Estudiar las propiedades físicas, químicas y mecánicas para la caracterización de los materiales fabricados.

5. Estudiar las microestructuras de los materiales obtenidos y la relación microestructura-propiedades, así como el análisis de las fases mineralógicas generadas durante el proceso de fabricación del cemento.

6. Investigar las condiciones de producción del clínker diseñado en cuanto a clinkerización, enfriado y activación mecánica, así como el control de calidad del cemento, caracterización química y mineralógica, estudio de la evolución con la hidratación y de sus propiedades mecánicas.

7. Identificar los principales centros de gestión de residuos y sus redes de distribución a vertederos.

8. Localizar las industrias y centros de producción principales que generan los residuos empleados, para después poder establecer cuál es su relación espacial respecto a las áreas de gestión de residuos.

9. Contribuir al desarrollo de un software específico que permita la utilización de los Sistemas de Información Geográfica para gestionar de forma lo más sostenible posible la información procedente de la aplicación de análisis de materiales del clínker fabricado.

RESEARCH OBJETIVES

Circularity on cement production. Valorizing industrial by-products into innovative, low energy cements.

For the research project carried out in this Doctoral Thesis, a series of realistic and, at the same time, novel objectives have been established that affect the necessary interdisciplinary nature of materials studies from the point of view of Chemical, Materials and Civil Engineering, applying spatial data management and analysis tools, especially GIS. According to the study and analysis of the current environmental problems produced by the evolution of greenhouse gases and their relationship with the cement production industry, the general objectives that have been established are:

1. Valorization and use of different industrial by-products to obtain a new low energy cement clinker with high dicalcium silicate content, more ecological and environmentally sustainable, improving circularity in cement production.

2. Examination and description of the waste disposal and management centers, as well as the existing distribution and circulation networks of these industrial by-products useful for the present project.

3. Design of patentable procedures for the development of new manufacturing methods in cement production.

To achieve these general objectives, the following specific objectives have been set:

1. To select the raw materials and industrial by-products candidates to be used in the manufacture of cement clinker blends, according to their previous characteristics and generation capacity.

2. To characterize and study the raw materials and industrial by-products used to produce cement clinker with high dicalcium silicate content.

3. To optimize the amount of by-product that the different manufactured cement blends must contain and to optimize, in turn, the parameters of the production process to generate a clinker with a high percentage of belitic mineralogical phase and its allotropic form β- belite.

4. To study the physical, chemical and mechanical properties for the characterization of manufactured materials.

5. To study the microstructures of the materials obtained and the microstructure-property relationship, as well as the analysis of the mineralogical phases generated during the cement manufacturing process.

6. To investigate the production conditions of the designed clinker in terms of clinkering, cooling and mechanical activation, as well as the quality control of the cement, chemical and mineralogical characterization, study of the evolution with hydration and of its mechanical properties.

7. To identify the main waste management centers and their distribution networks to landfills.

8. To locate the main industries and production centers that generate the waste used, and then be able to establish their spatial relationship to the areas of waste management.

9. To contribute to the development of a specific software that allows the use of Geographic Information Systems (GIS) to manage in the most sustainable way the information coming from the application of materials analysis of the manufactured clinker.

INTRODUCCIÓN

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

1

1.1. La industria del cemento.

1.1.1. Historia.

Durante toda la existencia de la humanidad, la búsqueda de nuevos materiales que mejoraran las construcciones y, por tanto, las condiciones sociales ha sido una constante. Inicialmente, la funcionalidad que se atribuía a las construcciones no era más que la de mantener un ambiente controlado a modo de refugio ante los efectos del clima, utilizando materiales como ramas o pieles de animales, que no permitían una durabilidad en el tiempo de la construcción más allá de días o de meses. Poco a poco, con el desarrollo de industrias como la agricultura, las construcciones fueron cada vez más desarrolladas, ya que permitían que los pueblos nómadas se asentaran por largos periodos de tiempo en una misma zona. De esta forma, comenzaron a realizarse construcciones que tenían otras funciones más allá que la de refugiarse, por ejemplo almacenar alimentos, utilizando materiales más duraderos como la piedra, la arcilla o la madera. Así, con el paso del tiempo, los materiales utilizados para la construcción fueron evolucionando en función de las necesidades de los pueblos, de las fuentes de energía disponibles para su desarrollo e incluso con la búsqueda de materiales que produjeran construcciones más confortables para mejorar las condiciones sociales y de calidad de vida.

A lo largo de la historia, el cemento ha sido el principal material de construcción empleado por la humanidad, entre otros motivos, por la gran abundancia en la naturaleza de sus materias primas principales (caliza, arcilla y yeso). El origen de uno de los materiales de construcción más utilizados, como es el hormigón, se puede datar del año 6000 a. C., cuando se descubrió que la mezcla de cemento, agua, arena y áridos dio como resultado un nuevo material, el cual tenía la capacidad de modelarse fácilmente y, además, al endurecer adquiría propiedades de solidez, resistencia y durabilidad notables.[13,14] Posteriormente, se tiene conocimiento de la construcción más antigua realizada en hormigón que data del año 5600 a. C., correspondiendo al suelo de una cabaña situada en Lepensky Vir (Serbia), además de saber que el pueblo egipcio en el 2600 a. C. utilizaba una mezcla de arena con materia cementosa para fabricar un mortero con el que unir los bloques de piedra de las construcciones.[13,14]

Hacia el año 450 a. C., los pueblos griego y romano, tomando como referencia depósitos volcánicos localizados en la población de Pozzuoli (Italia), observaron que, al

mezclar estos depósitos volcánicos con arena, agua y cal, se lograba producir un mortero de gran fuerza capaz de resistir la acción del agua dulce y salada. Este tipo de cemento fueron los llamados cementos puzolánicos, cementos basados en mezclas de aluminosilicatos naturales o sintéticos con cal.[8,13,14] Así, el uso de los materiales cementantes y del hormigón se fue extendiendo, encontrando pruebas de la utilización del hormigón por parte de la civilización romana en el año 100 a. C., por ejemplo, en la construcción de grandes edificios y en la red de agua potable y de evacuación de aguas residuales, o en lugares como Pompeya, donde en el año 75 a. C. se construye el anfiteatro de la ciudad, utilizando anillos de hormigón en su perímetro. Más vestigios que demuestran la utilización de los materiales cementantes y del hormigón en construcciones cada vez más desarrolladas son, por ejemplo, la construcción del Coliseo de Roma (año 82 d. C.) (Figura 1.a), en el que se utilizó el hormigón como parte de los materiales de los cimientos, de los muros interiores y de la estructura, o la construcción del Panteón de Roma (Figura 1.b), donde se utilizó un tipo de hormigón aligerado para la construcción de la cúpula de 50 m de diámetro.[13,14]

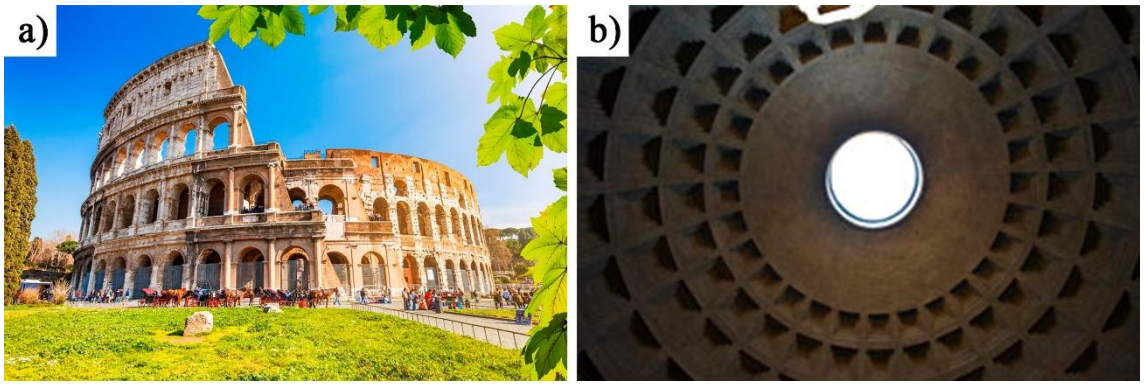


Figura 1. a) Coliseo de Roma[15] y b) Cúpula del Panteón de Roma[16].

Ya en el siglo XVIII, el ingeniero inglés John Smeaton (1724-1792) realizó varios estudios acerca del posible mecanismo de acción del fraguado en el cemento. Llegó a la conclusión de que los morteros formados por la adición de puzolanas a una caliza con alta proporción de arcilla eran los que daban mejores resultados frente a la acción de las aguas marinas y que la presencia de arcilla en las cales mejoraba estos resultados, consiguiéndose que estas cales fraguaran bajo el agua, siendo insolubles una vez que habían endurecido. Además, James Parker consiguió crear, de forma accidental, un nuevo cemento al que denominó “cemento romano”, a partir de una clase particular de cal hidráulica obtenida a partir de piedra de la isla de Sheppy (Reino Unido). Este “cemento

romano" se patentó en el año 1796 y se empezó a utilizar en diferentes obras en el Reino Unido.[8,13,14]

Posteriormente, el ingeniero francés Louis Joseph Vicat (1786-1861) realizó diversas investigaciones en Francia sobre la producción de cementos por la cocción de mezclas artificiales de calizas y arcillas dosificadas en las proporciones convenientes y molidas conjuntamente, siendo este proceso de fabricación el precursor del cemento que se sigue utilizando en la actualidad. Concretamente en el año 1812, Louis Joseph Vicat empezó a estudiar cales naturales de Francia, identificando sus componentes y realizando una clasificación a partir de su "hidraulicidad". Ya en 1818 enunció el principio de la fabricación del cemento hidráulico artificial.[8,14,17]

A partir de esta fecha se repitieron los intentos, siendo Joseph Aspdin (1778-1855), en el año 1824, el primero que consiguió fabricar en Gran Bretaña un cemento hidráulico artificial, cociendo a temperatura muy elevada una mezcla bien dosificada de cal apagada y arcilla, patentándolo con el nombre de cemento Portland. Su nombre se debe a su color oscuro, similar al de la piedra de la isla de Portland (Reino Unido). Una de las primeras aplicaciones de gran repercusión del cemento Portland tuvo lugar en el año 1838, durante las obras de un túnel bajo el Támesis (Figura 2), realizadas por el ingeniero británico y francés Isambard K. Brunel (1806-1859).[8,14,17]



Figura 2. Obras de un túnel bajo el Támesis. Archivo Gráfico de CEHOPU.[17]

En el año 1844, Isaac Charles Jonson (1811-1911) obtuvo por primera vez clínker, lo que sería posteriormente la base del cemento artificial moderno. Del análisis de la mezcla de cal y arcilla rica en sílice que componía el Portland y de sus diferentes grados de cocción, concluyó que la mezcla debía calcinarse hasta alcanzar su vitrificación parcial y obtuvo el clínker.[17]

A partir de este momento comenzó a expandirse la industria del cemento artificial. En 1852, en Alemania, Hermann Bleitbreu comenzó a fabricar Portland en fábricas situadas en Stettin y posteriormente en Bonn. También en Alemania, en 1867, J.H. Hagenah, de la empresa Hemmoor, comenzó asimismo a fabricar un Portland artificial, que llegó a ser de los más solicitados a nivel mundial. No fue hasta 1857 cuando se extendió la fabricación del cemento Portland hasta Francia. Hasta ese año sólo Demarle y Cia lo fabricaban en su factoría de Boulogne-sur-Mer, siendo conocido como "Portland francés". La potente cementera Pavin de Lafarge no lo fabricó hasta 1869. En Italia, a partir de 1885, la Sociedad Anónima de Cales y Cementos de Monferrato empezó a producir cemento artificial con regularidad. En España, la primera fábrica de Portland fue la asturiana de Tudela Veguin, en 1900.[18]

La fabricación del cemento se realizaba por vía húmeda hasta 1880, mezclando la caliza y la arcilla con agua para formar una pasta que posteriormente se cocía en hornos verticales. Este procedimiento era bastante costoso, con escaso rendimiento, y además generaba grandes pérdidas de calor y resultados bastante irregulares en la cocción. Así, en 1885, el técnico inglés Frederick Ransome (1818-1893) diseñó un horno rotatorio, formado por una caja cilíndrica de acero o palastro, revestida interiormente de ladrillo refractario y dispuesta en ligera pendiente con la horizontal, apoyada sobre rodillos de acero. Este horno se hacía girar por medio de un tornillo sin fin, de forma que la mezcla que se introducía en seco se calcinaba de forma regular y homogénea mientras se desplazaba gracias al movimiento circular. A partir de 1890, se produjo el perfeccionamiento de esta tecnología en los Estados Unidos de América, con la contribución decisiva del español José Francisco de Navarro y el francés Giron, ambos contratados por la fábrica de cemento Atlas de Pennsylvania (Figura 3).[18]

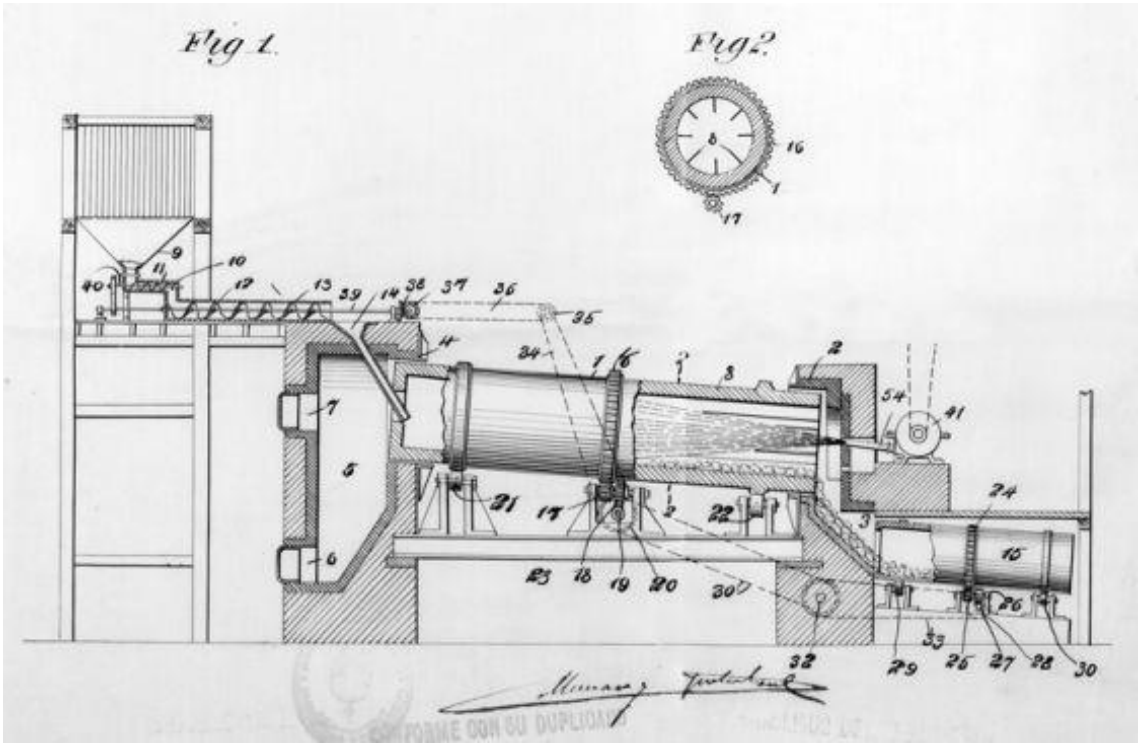


Figura 3. J.F. Navarro. Un horno para cemento. 1896. Patente 19765 Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Oficina Española de Patentes y Marcas. Archivo Histórico.[18]

1.1.2. Materias primas en la industria del cemento.

La palabra cemento, que proviene del latín *cementum*, se define según la Real Academia Española (RAE) como "Mezcla formada de arcilla y materiales calcáreos, sometida a cocción y muy finamente molida, que mezclada a su vez con agua se solidifica y endurece".[19] Según la norma UNE-EN 197-1, el cemento es un conglomerante hidráulico que, cuando es amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece por medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.[20] Las materias primas que se utilizan en su fabricación pueden ser de origen mineral, fundamentalmente materiales arcillosos, calizos o margosos, o productos de desecho, siempre y cuando sus componentes principales sean óxidos de calcio, sílice, alúmina y óxido de hierro.[8,21] La variación en la composición química de las mezclas de materias primas y adiciones para la fabricación del cemento da lugar a la obtención de diferentes tipos de cementos, los cuales se estudiarán posteriormente. Esto nos permite realizar diferentes representaciones que nos ayudarán a comprender mejor sus características. En la Figura 4 se representa el diagrama ternario CaO-Al_2O_3-SiO_2 para diferentes tipos de cemento y escoria de horno alto.[22]

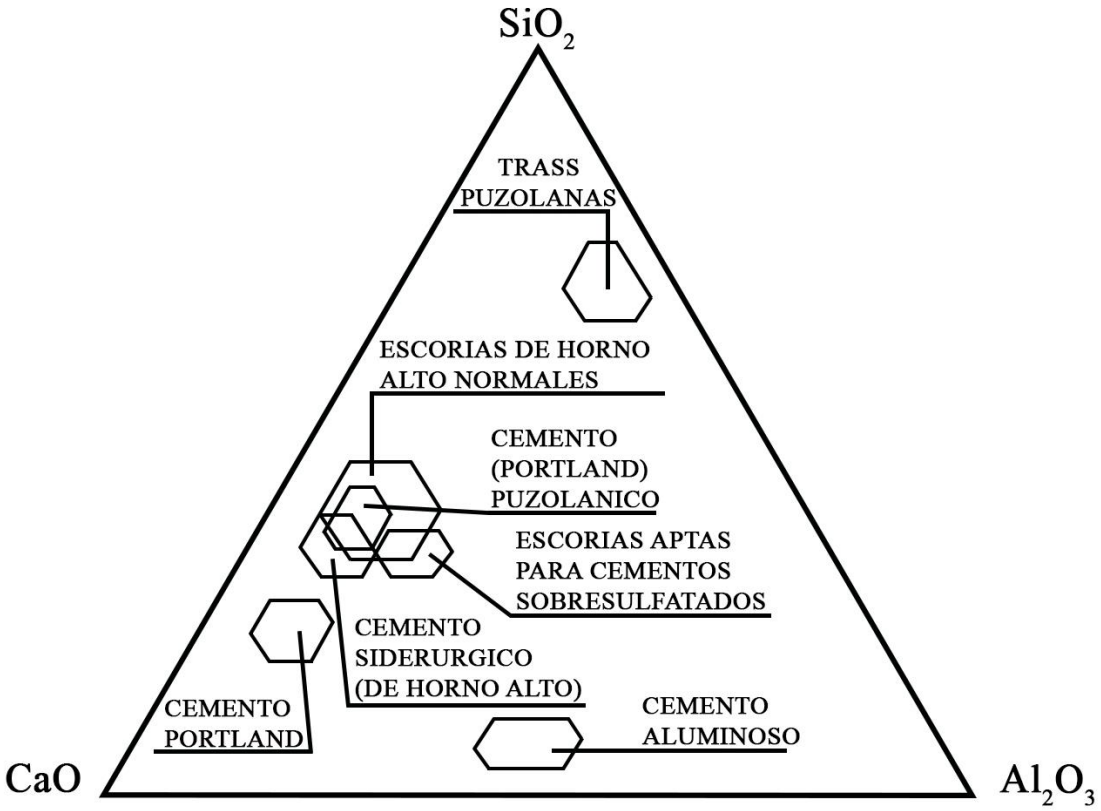


Figura 4. Diagrama CaO-Al_2O_3-SiO_2.[22]

1.1.2.1. Componente calcáreo.

Dentro de los componentes calcáreos se encuentran los formados en su mayor parte por carbonato cálcico. Los principales tipos utilizados en la fabricación del clínker de cemento son la piedra caliza y las margas.

1.1.2.1.1. Caliza.

Las rocas calizas son rocas sedimentarias. Están constituidas principalmente por carbonato cálcico [$CaCO_3$], en porcentajes cercanos al 90%, especialmente por calcita y aragonito. Habitualmente se encuentran impurificadas por otros materiales como sílice, sales magnésicas y compuestos de hierro o azufre, los cuales pueden ser perjudiciales para las propiedades finales del cemento. Presentan la principal fuente de carbonato cálcico en el proceso de fabricación del clínker de cemento. Por lo general, son rocas de grano fino y de color blanco en su composición más pura, aunque las impurezas pueden darle una tonalidad diferente (marfil, marrón, gris azulado, etc.). En la escala de Mohs, presentan una dureza de 3. Al someterla a altas temperaturas, da origen a la cal.

Existen diferentes tipos de calizas en función de sus características físicas y a la génesis de sus componentes:

- Calizas nodulosas rojas. Originadas en los fondos marinos más alejados.
- Calizas fosilíferas. Compuestas por fósiles cementados.
- Lumaquelas o coquina. Son calizas fosilíferas con predominio de conchas de bivalvos y poseen un grano grueso.
- Calizas lacustres. Constituidas por restos de gasterópodos de agua dulce, turbaciones originadas por raíces o de oncolitos. Tienen colores claros con tonos grisáceos.
- Calizas biocásticas.
- Calizas oolíticas. Formada por pequeños granos esféricos (ooides) comunes en aguas marinas poco profundas.

1.1.2.1.2. Margas.

Se pueden clasificar como rocas sedimentarias mixtas (detrítico-carbonatada de precipitación química y/o bioquímica). Las margas son mezclas más o menos íntimas de caliza (35-65%), sílice, óxido de hierro y productos arcillosos, en proporción variable. Tienen un tacto untuoso y al ser sumergidas en agua se disgregan y adquieren gran plasticidad y adherencia. Tienen un color muy variable, desde tonos blancos, grisáceos o amarillentos, hasta rojizos y verde-azulados propios de las margas triásicas. Algunas, como las margas bituminosas, incluso presentan coloraciones muy oscuras, casi negras, por la presencia de materia orgánica.

Las margas se generan en ambientes acuosos semejantes a los de las arcillas, pero bajo la acción de climas más cálidos que favorecen la presencia de bicarbonatos en las aguas y su posterior precipitación. Así, se pueden encontrar como sedimentos de los fondos de las cuencas marinas.

1.1.2.2. Componente arcilloso.

Presentan la segunda familia de materias primas más importantes en la fabricación del clínker de cemento tras el componente calcáreo y son la principal fuente de álcalis.

Los materiales arcillosos son rocas compuestas por silicatos de aluminio hidratados, impurificados por sílice y por compuestos alcalinos de aluminio o de hierro, principalmente. El material arcilloso comúnmente utilizado en la fabricación del clínker de cemento son las arcillas, aunque pueden ser igualmente empleados limos, esquistos, algunas rocas y cenizas volcánicas. Estos materiales aportan contenidos variables de SiO_2 (55-60% en peso), Al_2O_3 (5-10% en peso) y Fe_2O_3 (5-10% en peso) junto con impurezas en pequeñas cantidades como sulfatos, álcalis, magnesia, agua u óxidos de estroncio. Las arcillas se clasifican en función de los grupos mineralógicos principales, pudiendo ser del grupo de la caolinita (aluminosilicatos hidratados) o del grupo de la illita y esmécticas (aluminosilicatos hidratados con sustituciones iónicas). Las arcillas suelen ir acompañadas de minerales de hierro, entre otras impurezas, que les confieren una coloración de amarilla a roja. Para la fabricación de cemento gris se buscan arcillas ricas en hierro, aportando así las cantidades necesarias de Al_2O_3 y Fe_2O_3.

1.1.2.3. Componentes minoritarios de las materias primas.

1.1.2.3.1. Óxido de magnesio.

El óxido de magnesio aparece normalmente asociado a la piedra caliza como dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]. Es muy importante controlar el porcentaje de óxido de magnesio en los crudos de cemento, ya que originan la formación de periclasa, la cual posee carácter expansivo y da lugar a grietas durante el proceso de hidratación del cemento.

1.1.2.3.2. Álcalis.

Los óxidos de potasio (K_2O) y de sodio (Na_2O) provienen generalmente de las arcillas y de las margas.

1.1.2.3.3. Azufre.

El azufre presente en el proceso de clinkerización puede provenir tanto de las materias primas como de los combustibles utilizados. En este caso, el azufre se oxida a SO_2 y se libera a la atmósfera, aunque el exceso de SO_2 puede provocar que reaccione con el $CaCO_3$ en el intercambiador y se genere $CaSO_4$.

1.1.2.3.4. Cloruros.

Al reaccionar el cloro, que procede de las arcillas de origen marino o del carbón utilizado como combustible, con los álcalis, se forman cloruros. Estos cloruros son transportables por los gases y precipitan en el intercambiador de calor. Posteriormente, los cloruros retornan con el material en reacción y se vuelven a vaporizar en la zona de sinterización, formando un circuito cerrado.

1.1.2.3.5. Fluoruros.

Se pueden encontrar en las rocas carbonatadas como fluorita o fluorapatito, aunque en cantidades pequeñas. Se puede añadir fluorita al proceso con el fin de mejorar la aptitud de cocción del clínker.

1.1.2.3.6. Fósforo.

El fósforo puede tener consecuencias negativas en concentraciones mayores al 0,5% en peso, ya que genera fuertes retrocesos en las resistencias iniciales, impide la formación de C_3S y forma solución sólida con el C_2S.

1.1.2.3.7. Metales pesados.

Los metales pesados (Pb, Zn, Cu, Ba, etc.) son aportados por impurezas en el combustible o por las arcillas, principalmente. Deben controlarse muy bien y eliminarse, ya que inhiben el fraguado del cemento.

1.1.3. Composición y tipos de cemento Portland.

El clínker de cemento Portland ordinario (CPO) se compone, de forma general, por un 67% de CaO, un 22% de SiO_2, un 5% de Al_2O_3 y un 3% de Fe_2O_3, además de un ~ 3% de otros óxidos minoritarios. En función de la temperatura del proceso y de la proporción de cada uno de los óxidos, se producen una serie de reacciones químicas que dan lugar a la formación de las fases que componen el clínker de cemento.[23,24]

Hay que indicar que, en la industria del cemento, se utiliza una nomenclatura específica para los diferentes componentes mineralógicos del cemento, los cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de los componentes mineralógicos del cemento.

Nomenclatura	Componente
C	CaO
S	SiO_2
A	Al_2O_3
F	Fe_2O_3
K	K_2O
N	Na_2O
M	MgO
H	H_2O
P	P_2O_5
T	TiO_2

En función de la temperatura alcanzada, el proceso de clinkerización se divide en varias etapas.[24] Previamente a la clinkerización, se produce en el proceso de precalcinación (entre ~ 500-1.000 ºC) la deshidroxilación de las arcillas y la descarbonatación de las calizas. Así, a ~ 550 ºC la piedra caliza y el carbonato de magnesio se comienzan a descomponer para formar CaO, MgO y CO_2, continuando posteriormente estas reacciones dentro del horno de calcinación y completándose a ~ 960 ºC.[24,25] Entre 1.200 – 1.300 ºC, el CaO reacciona con el SiO_2 para formar silicato dicálcico (C_2S). A partir de 1.280 ºC, el clínker sólido se funde para producir clínker nodular y el CaO se combina con Al_2O_3 y Fe_2O_3 para formar aluminato tricálcico (C_3A) y ferritoaluminato tetracálcico (C_4AF).[25] Estos dos compuestos se funden a partir del punto eutéctico de 1.338 ºC junto con una fracción de C_2S y CaO para formar la fase intersticial del clínker o fase líquida. Posteriormente, entre 1.400 – 1.450 ºC, una parte del C_2S reacciona con el CaO restante y se produce una disolución sólida de silicato tricálcico (C_3S). Finalmente, la etapa de enfriamiento define tanto el tamaño de los cristales como la cantidad de fase líquida que solidifica en estado vítreo.[23,24]

1.1.3.1. Fases mayoritarias en el clínker.

Las fases mayoritarias o principales del clínker de cemento son cuatro normalmente: el silicato tricálcico o alita (C_3S), el silicato dicálcico o belita (C_2S), el aluminato tricálcico (C_3A) y el ferritoaluminato tetracálcico (C_4AF). En el cemento Portland Ordinario (CPO), las proporciones de cada una de estas fases oscila entre un 50-70% en peso de C_3S, un 15-30% en peso de C_2S, un 5-10% en peso de C_3A y un 5-15%

en peso de C_4AF, modificándose las características y propiedades del cemento en función de la variabilidad de su composición.[23,24]

1.1.3.1.1. Silicato tricálcico (C_3S).

El silicato tricálcico [Ca_3SiO_5] o alita (C_3S) es el componente mayoritario de los clínkeres de cemento Portland. Desde el punto de vista de la cristalografía, la alita es una forma químicamente modificada del silicato tricálcico puro (C_3S), exhibiendo una serie de transiciones de fase reversibles con el calentamiento y el enfriamiento.[24] El compuesto estequiométrico tiene 7 formas polimórficas: R (fase romboédrica), M_{III} (fase monoclínica), M_{II} (fase ortorrómbica), M_I (fase monoclínica), T_{III} (fase triclínica), T_{II} (fase triclínica) y T_I (fase triclínica).[26] Las temperaturas de transformación de los diferentes polimorfos se pueden observar en la Ecuación 1. La fase más estable a temperatura ambiente es la fase triclínica (T_I). Las estructuras atómicas de los polimorfos conocidas son similares, difiriendo en la orientación de los tetraedros de sílice aislados (SiO_4^{4-}), la coordinación de los átomos de calcio (Ca^{2+}) y de los átomos de oxígeno (O^{2-}) en los sitios iónicos, y por lo tanto de los grupos de simetría.[27,28]

$$R \xleftrightarrow{1060\,℃} M_{III} \xleftrightarrow{1050\,℃} M_{II} \xleftrightarrow{990\,℃} M_I \xleftrightarrow{980\,℃} T_{III} \xleftrightarrow{920\,℃} T_{II} \xleftrightarrow{600\,℃} T_I \quad \text{(Ecuación 1)}[26]$$

El silicato tricálcico reacciona con rapidez en contacto con el agua (Figura 5), siendo el principal responsable de la resistencia mecánica en los 28 días de hidratación iniciales y de las características de durabilidad del cemento Portland.[23,24] Además, posee un calor de hidratación de 58 cal/g a 3 días y de 104 cal/g a 90 días.[21]

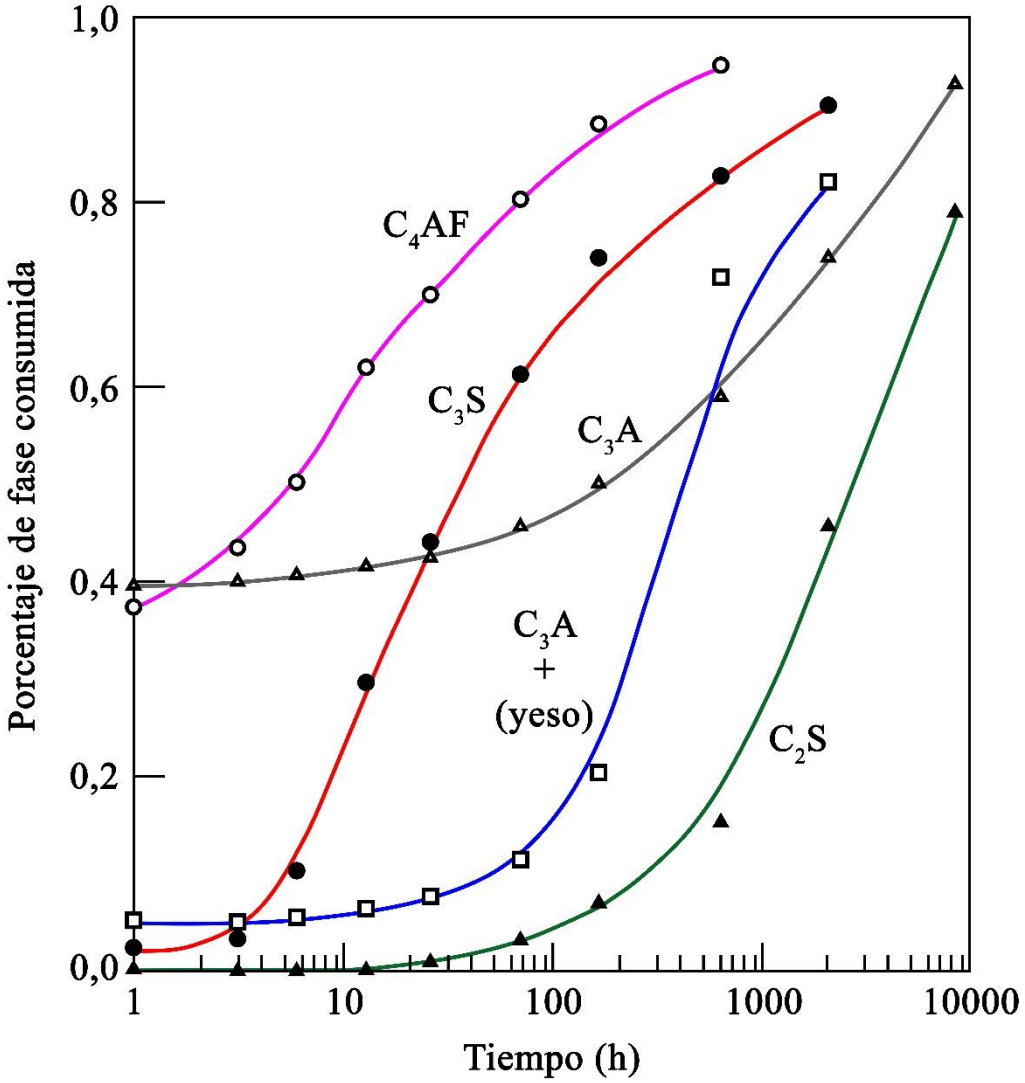
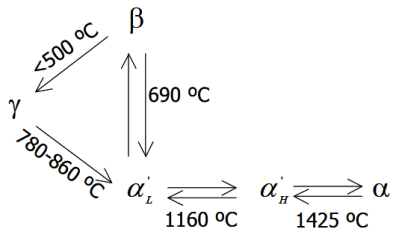


Figura 5. Cinética de hidratación típica de las fases puras del clínker de cemento a temperatura ambiente.[29]

1.1.3.1.2. Silicato dicálcico (C_2S).

El silicato dicálcico [Ca_2SiO_4] o belita (C_2S) es el segundo componente mayoritario de los clínkeres de cemento Portland. Desde el punto de vista de la cristalografía, la belita es una forma químicamente modificada de silicato dicálcico (C_2S), que también muestra una secuencia de transiciones de fase reversibles con la temperatura.[24] El compuesto estequiométrico tiene 5 formas polimórficas: α, α'_H, α'_L, β y γ, siendo el polimorfo β el que normalmente se encuentra en su totalidad en los cementos Portland. Las transformaciones polimórficas en función de la temperatura se observan en la (Ecuación 2). Las estructuras atómicas de las formas α'_H, α'_L y β se derivan desde la forma α, disminuyendo la simetría debido al desorden en los grupos de sílice y las subsiguientes modificaciones en los átomos de calcio.[28,30] Las estructuras de las formas

α, α'$_H$, α'$_L$ y β pertenecen a la familia de la glaserita [$K_3Na(SO_4)_2$], mientras que la estructura de la forma γ es similar a la del olivino [$(Mg,Fe)_2SiO_4$].[31]



(Ecuación 2)

Como se ha indicado, el polimorfo que se encuentra en su totalidad normalmente en el cemento Portland es la forma β. La estabilización de este polimorfo de alta temperatura se debe tanto a las sustituciones iónicas como al templado del clínker. En el caso de la forma γ, su presencia en el clínker de cemento es muy perjudicial debido a sus escasas propiedades hidráulicas. De esta forma, el proceso de fabricación del clínker de cemento evita en todo momento la obtención de la forma γ, siendo una de las principales consideraciones para ello el rápido enfriamiento del clínker.

El silicato dicálcico reacciona lentamente en contacto con el agua (Figura 5) durante los primeros 28 días de hidratación. En este caso, las propiedades del silicato dicálcico otorgan al cemento resistencias a largo plazo, siendo tras un año de hidratación y en condiciones similares, equivalentes sus propiedades de resistencia a las proporcionadas por el silicato tricálcico.[23,24] Además, posee un calor de hidratación de 12 cal/g a 3 días y de 42 cal/g a 90 días.

1.1.3.1.3. Aluminato tricálcico (C_3A).

El aluminato tricálcico [$Ca_3Al_2O_6$] o (C_3A) es otra de las fases principales de los clínkeres de cemento Portland. El aluminato tricálcico estequiométrico es cúbico y no presenta polimorfismo. Su estructura está constituida por iones Ca^{2+} y anillos de 6 tetraedros [$Al_6O_{18}^{18-}$]. Si sufre sustituciones iónicas presenta diversas estructuras relacionadas.[32,33] Según la cantidad de iones alcalinos que entren en la estructura, existen cuatro formas polimórficas: cúbica CI, cúbica CII, ortorrómbica O y monoclínica M, aunque en el clínker se pueden encontrar las formas cúbica CI y ortorrómbica O.[24]

Tal y como se puede observar en la Figura 5, el aluminato tricálcico reacciona rápidamente con el agua y puede causar un fraguado muy rápido indeseable. Para evitarlo, se utilizan adiciones de reguladores de fraguado.[23,24] Se observa en la Figura 5 cómo la velocidad de hidratación disminuye cuando se le adiciona un regulador de fraguado como el yeso. Además, el aluminato tricálcico puro posee un calor de hidratación de 212 cal/g a 3 días y de 311 cal/g a 90 días.

1.1.3.1.4. Ferritoaluminato tetracálcico (C_4AF).

El ferritoaluminato tetracálcico [$Ca_2(AlFe)_2O_5$] o (C_4AF) es otra de las fases principales de los clínkeres de cemento Portland. En este caso es una disolución sólida [$Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$] en la que la relación Al/Fe será variable en función de la composición de las materias primas. Los límites de la disolución sólida son para x=0,0 y x=1,4, presentando todos los compuestos simetría ortorrómbica, aunque no son isoestructurales.[34] Las muestras con x<0,66 presentan el grupo espacial Pcmn y para x>0,66 el grupo espacial es Ibm2.[35]

El ferritoaluminato tetracálcico puede contener un 10% de sustituciones iónicas (Mg, Ti, etc.),[24] y los factores de ocupación del Al^{3+} y el Fe^{3+} en los sitios octaédricos y tetraédricos van a depender del enfriamiento del clínker.[36] Su reactividad con el agua es variable debido a la variabilidad de su composición, de la relación Al/Fe y de sus características, disminuyendo con el aumento de hierro en la estructura.[23,24,37] Al igual que ocurre con el aluminato tricálcico, la velocidad de hidratación disminuye cuando se le adiciona un regulador de fraguado. Posee un calor de hidratación de 69 cal/g a 3 días y de 98 cal/g a 90 días para x=1,0.

1.1.3.2. Óxido de calcio (Cal libre).

El óxido de calcio constituye el 65% de las materias primas que se necesitan para la producción del cemento Portland.[38] En ocasiones, parte del óxido de calcio no se combina en el proceso de producción del cemento y queda en forma de óxido de calcio libre o cal libre. El óxido de calcio libre o cal libre es un parámetro fundamental en el proceso de producción de un clínker Portland, que en condiciones ideales debería de ser un porcentaje cercano a cero. En el caso de ser así, esto significaría que la temperatura de clinkerización habría sido muy alta, al igual que el tiempo de residencia en el horno, por lo que conllevaría un consumo energético muy alto. El problema del óxido de calcio libre

en el clínker de cemento son sus propiedades expansivas al hidratarse (“efecto caliche” en el argot cerámico[39,40]), por lo que es un valor limitante en el proceso de fabricación y comercialización. En condiciones normales, el óxido de calcio libre se sitúa en valores en torno al 1%, lo que no produce daño al material.

1.1.3.3. Magnesia libre (Periclasa).

Las materias primas utilizadas para la producción de cemento Portland pueden contener pequeñas cantidades de carbonato de magnesio [$MgCO_3$] en su composición. Este carbonato de magnesio, en el proceso de calcinación, reacciona formando óxido de magnesio y dióxido de carbono. El óxido de magnesio cristaliza formando periclasa, la cual reacciona muy lentamente con el agua produciendo brucita [$Mg(OH)_2$]. El principal problema de la periclasa es la inestabilidad de volumen que produce, por lo que su contenido máximo en masa no puede superar el 5%.[20]

1.1.3.4. Regulador de fraguado.

El regulador de fraguado tiene la función de retardar el periodo de inducción en la hidratación, ya que, de lo contrario, el clínker de cemento fraguaría inmediatamente y no habría tiempo suficiente para su manipulación.[41] Para ello, forma un precipitado que recubre los granos de cemento o disminuye la solubilidad de los componentes hidratables del cemento. De esta forma, se consigue evitar un fraguado rápido por la reacción de los aluminatos con el agua. El regulador de fraguado usado con más frecuencia es el yeso [$CaSO_4 \cdot 2H_2O$]. Debido a la formación de etringita [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$], la cual puede provocar problemas de expansividad cuando se encuentra en proporciones mayores al 5-6%, se limita el contenido de yeso a valores inferiores al 5%.[24]

1.1.3.5. Aditivos en el cemento.

Generalmente, los aditivos son materiales que se añaden para mejorar la fabricación o las propiedades del cemento.[20] Como posibles aditivos no se tienen en cuenta los componentes que posteriormente se indican en la sección “1.1.3.6. Tipos de cemento Portland”, los cuales dan lugar a los diferentes tipos de cementos comunes. La cantidad total de aditivos no debe superar el 1,0% en masa del cemento, sin tener en cuenta este valor limitante para los pigmentos. Para el caso de los aditivos orgánicos, la cantidad máxima no debe superar el 0,2% en masa del cemento, medida sobre el residuo

seco. Este valor puede ser superado siempre y cuando se declare la cantidad máxima en % en el envase y/o albarán, según la Norma que lo establece.[20]

Es muy importante que los aditivos mantengan las propiedades del cemento y de los productos fabricados (morteros y hormigones), además de que no puedan causar la corrosión de las armaduras.[20]

1.1.3.6. Tipos de cemento Portland.

Teniendo en cuenta diferentes criterios y especificaciones, los cementos Portland pueden ser clasificados en 27 tipos de cementos comunes (Tabla 2), 7 tipos de cementos comunes resistentes a los sulfatos (Tabla 3), 3 tipos de cementos de horno alto de baja resistencia inicial y 2 tipos de cementos de horno alto de baja resistencia inicial resistentes a los sulfatos.[20] Según la norma UNE-EN 197-1,[20] los componentes que dan lugar a los diferentes tipos de cementos comunes son:

- Clínker de cemento Portland (K).
- Escoria granulada de horno alto (S).
- Puzolana natural (P).
- Puzolana natural calcinada (Q).
- Ceniza volante silícea (V).
- Ceniza volante calcárea (W).
- Esquisto calcinado (T).
- Caliza (L, LL).
- Humo de sílice (D).

Tabla 2. Tipos de cementos comunes, designación y denominación.[20]

Tipo de cemento común	Designación	Denominación
CEM I	Cemento Portland	CEM I
CEM II	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S
		CEM II/B-S
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/A-P
		CEM II/B-P
		CEM II/A-Q
		CEM II/B-Q
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V
		CEM II/B-V
		CEM II/A-W
		CEM II/B-W
	Cemento Portland con esquisto calcinado	CEM II/A-T
		CEM II/B-T
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L
		CEM II/B-L
		CEM II/A-LL
		CEM II/B-LL
	Cemento Portland compuesto	CEM II/A-M
		CEM II/B-M
CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A
		CEM III/B
		CEM III/C
CEM IV	Cemento puzolánico	CEM IV/A
		CEM IV/B
CEM V	Cemento compuesto	CEM V/A
		CEM V/B

Tabla 3. Tipos de cementos comunes resistentes a los sulfatos, designación y denominación.[20]

Tipo de cemento común	Designación	Denominación
CEM I	Cemento Portland resistente a los sulfatos	CEM-I-SR 0
		CEM-I-SR 3
		CEM-I-SR 5
CEM III	Cemento de horno alto resistente a los sulfatos	CEM-III/B-SR
		CEM-III/C-SR
CEM IV	Cemento puzolánico resistente a los sulfatos	CEM IV/A-SR
		CEM IV/B-SR

Además de los tipos de cementos indicados anteriormente, los cuales están definidos en la norma EN 197-1:2011, existen otros que poseen propiedades de resistencia a los sulfatos y que son conformes a diferentes normas europeas o nacionales.

Estos cementos están considerados como resistentes a los sulfatos, pero dentro de los límites del territorio del país que establece la norma específica.[20] Hay que tener en cuenta que existen otros cementos independientes a los indicados hasta ahora, a los que afectan normativas específicas EN, como son: Cemento especial de muy bajo calor de hidratación (EN 14216); Cemento sobresulfatado (EN 15743); Cemento de aluminato de calcio (EN 14647); Cemento de albañilería (EN 413-1).[20]

Los cementos pueden ser clasificados, además, en función de su clase de resistencia. Teniendo en cuenta la resistencia nominal del cemento, la cual se define como la resistencia a compresión a los 28 días determinada de acuerdo con la norma EN 196-1, se definen tres clases de resistencia nominal: clase 32,5, clase 42,5 y clase 52,5 (Tabla 4). Además, se definen tres clases de resistencias iniciales para cada clase de resistencia nominal, teniendo en cuenta que la resistencia inicial de un cemento es la resistencia a compresión a 2 días o a 7 días, de acuerdo con la norma EN 196-1. La clase N se utiliza para los cementos con resistencia inicial ordinaria, la clase R para los cementos con resistencia inicial elevada y la clase L para los cementos con baja resistencia inicial.[20]

Tabla 4. Tipos de cemento en función de su clase de resistencia.[20]

Clase de resistencia	Resistencia a la compresión (MPa)			
	Resistencia inicial		Resistencia nominal	
	2 días	7 días	28 días	
32,5 L	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 N	-	≥ 16,0		
32,5 R	≥ 10,0	-		
42,5 L	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 N	≥ 10,0	-		
42,5 R	≥ 20,0	-		
52,5 L	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-
52,5 N	≥ 20,0	-		
52,5 R	≥ 30,0	-		

1.1.4. Proceso de fabricación del cemento Portland Ordinario (CPO).

La fabricación del cemento Portland Ordinario (CPO) consta de tres etapas principales: la extracción y preparación de las materias primas, la producción del clínker

de cemento y, finalmente, su proceso de molienda y mezcla con las adiciones necesarias para la fabricación del cemento.

En la primera de las tres etapas, las materias primas son extraídas de las diferentes explotaciones mineras a cielo abierto, las cuales, según la actual Ley 22/1973 de Minas,[42] pueden ser Recursos Mineros de la Sección A o de la Sección C en función del tipo de materia prima extraída. El proceso de extracción puede variar según las características del material, ya que se pueden utilizar simplemente medios mecánicos como, por ejemplo, excavadoras para la extracción de materiales blandos (arcillas y margas), o voladuras controladas para la extracción de materiales duros (calizas y pizarras). Usualmente, la localización de las fábricas de cemento viene determinada por la disponibilidad de un suministro adecuado de materias primas, por lo que muchas de ellas se sitúan cerca de Recursos Mineros para evitar que las materias primas tengan que realizar un largo recorrido, lo cual produciría contraprestaciones tanto económicas como medioambientales. Una vez que las materias primas han sido extraídas de los frentes de explotación de los Recursos Mineros, se clasifican y se trasladan por medio de camiones o dumpers hasta la zona de trituración. En esta zona se realiza una primera fase de trituración, con el fin de obtener una granulometría adecuada, y comenzar posteriormente con el proceso de molienda hasta conseguir fragmentos inferiores a los 10 cm. Tras el proceso de molienda, las materias primas se trasladan hasta el parque de prehomogeneización, en el cual se prehomogeneizan para asegurar una composición química constante, se almacenan y se prepara la dosificación adecuada de los distintos componentes. A continuación, los materiales se muelen para reducir su tamaño y así obtener un crudo con una composición química y mineralógica adecuada, favoreciendo de esta forma una buena reactividad y cocción en el horno.[43-50] Una vez que el crudo ha sido molido, éste se almacena en silos de homogeneización para garantizar la efectividad del proceso de clinkerización a través de una calidad y composición química constante del crudo.

En la segunda etapa, una vez que el crudo de cemento ha sido homogeneizado y depositado en los silos de almacenamiento, comienza el proceso de fabricación del clínker de cemento. Indicar que, en función del tipo de preparación previa, se pueden distinguir tres tipos de procesos de fabricación (Figura 6): **vía seca**, en la que la materia prima es introducida en estado seco; **vía semiseca**, en la que el material posee un contenido en

agua del 15-20%; y **vía húmeda**, en la que el material se prepara mediante molienda húmeda y la pasta resultante contiene un 30-40% de agua.

En Europa, el principal proceso de producción que se realiza en las fábricas de cemento es mediante vía seca. En primer lugar, se realiza un proceso de precalentamiento del crudo a través de un precalentador de ciclones en cascada situado en el interior de una torre. Así, el crudo se introduce en la parte superior del precalentador de ciclones y va descendiendo en dirección al horno, encontrándose a su paso una contracorriente de gases provenientes del horno que hacen que el crudo alcance los 1.000 ºC antes de entrar en el horno y facilitar, de esta forma, su cocción y una menor necesidad de combustible. En este proceso se produce la deshidroxilación de las arcillas y la descarbonatación de las calizas. Parte de la reacción de alta temperatura en las instalaciones modernas tiene lugar en un precalcinador, el cual se trata de una cámara de combustión situada en la parte inferior del precalentador sobre el horno. Una vez que el crudo de cemento ha pasado la fase de precalentamiento, continua su avance a través del horno, en el que la temperatura aumenta progresivamente hasta alcanzar ~ 1.450 ºC gracias a una llama principal que arde aproximadamente a 2.000 ºC. De esta forma, el calor intenso provoca las reacciones químicas y físicas que dan lugar al clínker de cemento. El horno está constituido por un tubo cilíndrico de acero de 3-5 m de ancho y 30-60 m de largo, revestido interiormente con materiales refractarios, que gira alrededor de 3-5 veces por minuto, y el combustible utilizado para generar la llama puede ser carbón, coque de petróleo, gas, petróleo o combustibles alternativos. Posteriormente, al llegar a la zona de salida del horno, el clínker se introduce en un enfriador en el que se le inyecta aire frío y de esta forma se reduce su temperatura hasta los 100 ºC, aproximadamente. Todo el aire caliente generado en este proceso es introducido posteriormente de nuevo en el horno para favorecer la combustión y mejorar la eficiencia energética del proceso. Este proceso de enfriamiento tiene una gran importancia, ya que en él se definen las propiedades físicas finales que va a tener el clínker, en función de la velocidad, la cual condiciona la microestructura y la composición de sus distintas fases.[47-50]

En la tercera y última etapa, el clínker de cemento fabricado se mezcla con ~ 4-5% de regulador de fraguado, que normalmente es yeso, y con las adiciones necesarias según el tipo de cemento que se quiera obtener. La proporción de clínker en el cemento final se conoce como “factor de clínker”.[51] El proceso de mezclado se realiza en el interior de un molino de cemento, que puede ser de rodillos o de bolas. Tras el proceso

de molienda, se obtiene un polvo fino, gris y homogéneo denominado cemento Portland Ordinario (CPO). En el caso de que el clínker se muela con otros componentes minerales, se pueden producir por ejemplo cementos Portland Compuestos (CPC). Este cemento final se homogeneiza y se almacena en silos de cemento para, posteriormente, enviarlo a una estación de empaque para envasar el cemento en sacos o directamente descargarlo en cisternas para su distribución a granel a través de camión, ferrocarril o barco.[47-50]

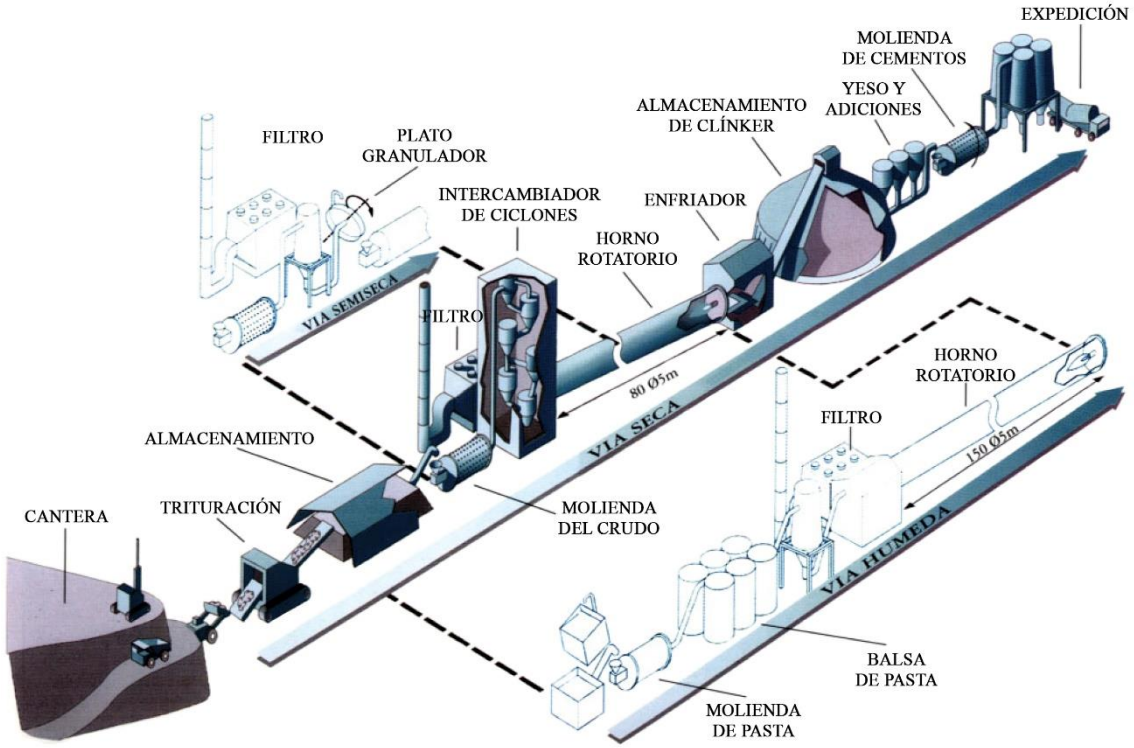


Figura 6. Esquema de fabricación del cemento por distintas vías.[50]

1.1.5. Problemas medioambientales de la industria del cemento. Emisiones de CO_2 y gases de efecto invernadero (GEI).

El hormigón es el material artificial más utilizado del planeta y el segundo producto más consumido en el mundo por detrás del agua, ya que el 70% de la población mundial vive en edificaciones con estructuras de hormigón y además es el pilar básico de las infraestructuras de transporte, de las infraestructuras necesarias para una correcta gestión del agua, del sector energético y de los edificios.[52,53] La industria del hormigón y del cemento es una parte clave del sector de la construcción, el cual representa el 13% del PIB mundial,[54] pero además es una de las principales industrias generadoras de

emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera. Estos gases de efecto invernadero contribuyen de forma esencial al proceso de cambio climático en el que nos encontramos. La producción global de cemento se ha mantenido relativamente estable durante los últimos cinco años (Figura 7), situándose según estimaciones en 4,1 billones de toneladas en el año 2019,[55] si bien según los últimos datos oficiales en el año 2018 la producción global ha sido de 3,99 billones de toneladas, siendo China el principal productor con el 54,5%, seguido de Asia (excluido China, Japón y la India) con el 14,3%, la India con el 8,2%, África con el 5,1%, América (excluido EE. UU.) con el 4,6% y la Unión Europea de los 28 con el 4,4%.[56] Por países, la lista de los principales productores a nivel mundial y las cantidades producidas de cemento se puede comprobar en la Tabla 5. Indicar que la previsión es un crecimiento moderado de la producción mundial de cemento hasta el año 2030 ya que, aunque es probable que se produzca una desaceleración de la actividad en China, se espera que se compense con la expansión en otros mercados como India, otros países asiáticos en desarrollo y África.

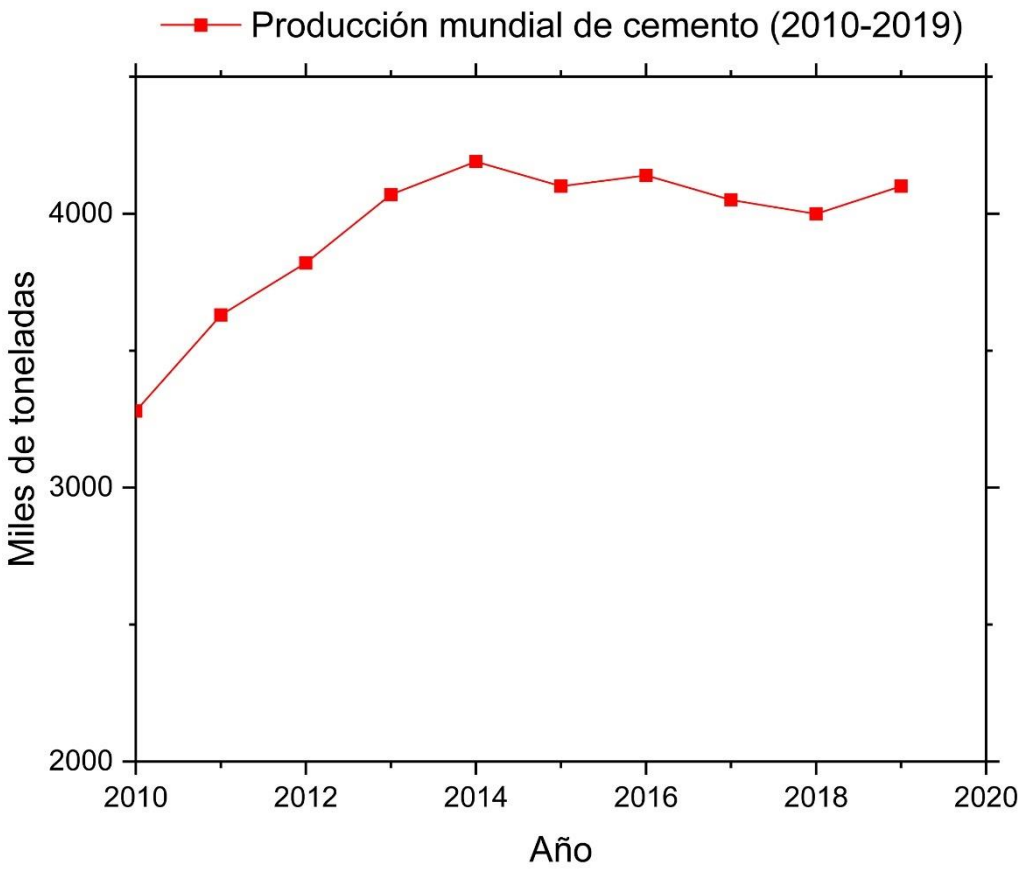


Figura 7. Producción mundial de cemento. Estadística 2010-2019.[55]

Tabla 5. Producción de cemento de los principales países productores – Grupo G20 (Millones de t).[56]

País	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
China	1644,0	1881,9	2063,2	2137,0	2420,0	2480,0	2350,0	2403,0	2316,3	2176,7
India	205,0	220,0	240,0	270,0	280,0	260,0	270,0	289,3	285,0	327,7
UE28	209,0	192,1	191,6	172,6	166,6	166,8	167,2	169,1	175,1	179,8
EE. UU.	63,9	65,2	68,6	74,9	77,4	83,2	83,4	84,7	86,1	87,8
Brasil	51,7	59,1	63,0	68,8	70,0	72,0	72,0	57,6	54,0	53,5
Turquía	54,0	62,7	63,4	63,9	72,7	71,2	71,4	75,4	80,6	72,5
Rusia	44,3	50,4	56,1	53,0	72,0	68,4	69,0	55,0	54,7	53,7
Indonesia	36,9	39,5	45,2	32,0	56,0	65,0	65,0	61,3	68,0	70,8
Corea del Sur	50,1	47,4	48,2	48,0	47,3	63,2	63,0	56,7	57,9	55,0
Japón	59,6	56,6	56,4	51,3	57,4	53,8	55,0	53,4	55,5	55,3
Arabia Saudí	37,8	42,5	48,0	50,0	57,0	55,0	55,0	55,9	47,1	42,2
Méjico	35,1	34,5	35,4	35,4	34,6	35,0	39,8	42,4	42,8	42,8
Alemania	30,4	29,9	33,5	32,4	31,5	32,1	31,1	32,7	34,0	33,7
Italia	36,3	34,4	33,1	26,2	23,1	21,4	20,8	19,3	19,3	19,3
Francia	18,1	18,0	19,4	18,0	17,5	16,4	15,6	15,9	16,9	16,5
Suráfrica	11,8	10,9	11,2	13,8	14,9	13,8	14,0	13,6	13,2	12,5
Canadá	11,0	12,4	12,0	12,5	12,1	12,8	12,5	11,9	12,7	13,3
Argentina	9,4	10,4	11,6	10,7	11,9	11,8	12,2	10,9	12,0	11,8
Reino Unido	7,8	7,9	8,5	7,9	8,5	9,3	9,6	9,4	9,4	9,2
Australia	9,2	8,3	8,6	8,8	8,6	9,3	9,3	10,0	10,0	9,8

En el proceso de producción del cemento Portland Ordinario se consumen grandes volúmenes de materias primas y de combustibles para generar la energía suficiente. En función de las materias primas y del proceso de producción, por cada tonelada de cemento producida se requiere de 60 a 130 kg de fueloil o su equivalente, además de unos 110 KWh de electricidad.[56] Indicar que, a medida que se han implementado nuevos hornos de proceso seco, incluyendo precalentadores y precalcinadores por etapas, sustituyendo a hornos de proceso húmedo, así como mejorando los procesos de molienda, las intensidades energéticas necesarias de energía térmica y de electricidad han mantenido una tendencia descendente. Así, se estima que la intensidad energética térmica global del clínker se redujo a unos 3,4 GJ/t en 2018, lo que representa una caída media anual del 0,5% desde 2014.[55] Actualmente, los combustibles fósiles siguen proporcionando la mayor parte de la energía en el sector del cemento, acompañado por la bioenergía y la biomasa. En el año 2018, la energía térmica suministrada por la valorización de residuos se situó en el 3% de la energía térmica total utilizada.[55] Señalar que la zona que actualmente posee una mayor intensidad energética térmica en la producción de clínker, con un promedio de 5 GJ/t, es la región de Eurasia (Rusia, Armenia, Azerbaiyán, Georgia,

Kazajstan, República Kirguisa, Turkmenistán y Uzbekistán). Esto se debe principalmente a uso continuado que se mantiene de hornos de proceso húmedo.[55]

El proceso de producción del cemento, además, genera la emisión de grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI). Los principales gases emitidos en el horno son el nitrógeno (N_2) en un ~ 45-66%, proveniente del aire de combustión, el dióxido de carbono (CO_2) en un ~ 11-29%, proveniente de la descarbonatación de la caliza y de la combustión, agua (H_2O) en un ~ 10-39%, proveniente de las materias primas y del proceso de combustión y oxígeno (O_2) en un ~ 4-12%, además de ~ 1% en el que se incluyen otros gases y contaminantes como: partículas, dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NOx), monóxido de carbono (CO) y, en menor cantidad, cloruros, compuestos orgánicos y metales pesados. Antes de ser emitidos a la atmósfera, los gases de combustión atraviesan los ciclones para transmitir parte del calor al crudo entrante al horno, limpiándolos de esta forma en gran medida de gases ácidos y metales pesados. Posteriormente, estos gases se desempolvan en filtros antes de ser emitidos.[50]

De todos los gases emitidos en la fabricación del cemento, el principal de ellos es el dióxido de carbono, el cual además es un GEI. La industria del cemento es la responsable del 5% de las emisiones de CO_2 de origen antropogénico a nivel mundial.[57] Este CO_2 se genera en diferentes partes del proceso de producción, como son la descarbonatación de la caliza en el proceso de calcinación, que genera el 60%, aproximadamente, de las emisiones totales,[49,58] la quema de combustibles para conseguir la temperatura necesaria en el horno y los diferentes procesos de molienda.[59] Realizando un cómputo global, aproximadamente se liberan 0,97 t de CO_2 por cada tonelada de CPO producida.

Es muy importante indicar que la cantidad de clínker utilizada para la fabricación del cemento es directamente proporcional a las emisiones de CO_2 generadas en la industria cementera. Así, de 2014 a 2018 la relación clínker/cemento aumentó en un promedio de 1,6% por año, alcanzando en el año 2018 una relación estimada de 0,70%.[55] Esta ha sido la principal razón del aumento de la intensidad de las emisiones de CO_2 durante los últimos años. Siendo China el principal país productor de cemento a nivel mundial (Tabla 5), indicar que la proporción clínker/cemento utilizada es una de las más bajas del mundo, aunque en los últimos años esta proporción ha aumentado desde el 0,57% de 2014 hasta el 0,64% de 2018. Esto se debe principalmente al exceso de capacidad, lo cual reduce el impulso de una mayor mezcla para reemplazar el clínker, así

como a la modificación de los estándares de cemento en dicho país.[55] A nivel de la UE, durante el periodo 1990-2018, las emisiones de CO_2 en toneladas equivalentes han disminuido en 25 millones para la producción de cemento. Además, las emisiones de CO_2 de la producción de cemento para el año 2018 representan el 2% del total de emisiones de la UE, siendo las mayores fuentes de emisiones la producción de electricidad pública y de calor (27%), el transporte por carretera (26%) y la industria manufacturera y de la construcción (15%).[60]

1.1.6. Pasta de cemento hidratada.

El proceso de hidratación del cemento comienza en el momento en el que se ponen en contacto el clínker y el sulfato cálcico, que componen el cemento, y el agua. En ese instante se forma una pasta inicialmente plástica, en la cual comienzan a dar lugar una serie de reacciones en las que los productos anhidros reaccionan con el agua para generar productos de hidratación y, finalmente, endurecerse. De forma simplificada, el proceso de hidratación se puede dividir en dos etapas sucesivas, el fraguado (inicial y final), que se produce en las primeras horas, y el endurecimiento posterior al fraguado final, que puede llegar a durar años.

Las reacciones químicas de hidratación son las responsables de los procesos de fraguado y de la adquisición de resistencias de los materiales base cemento, formando en dichas reacciones dos compuestos mayoritarios, el gel C-S-H y la portlandita [$Ca(OH)_2$] o CH (Figura 8). En la Tabla 6 se presentan algunas de sus propiedades. Además de estos dos compuestos mayoritarios, en la hidratación del cemento se generan otros compuestos, como son la etringita (AFt), los monosulfatos hidratados (AFm) y otros compuestos amorfos, cada uno con diferentes velocidades de hidratación a lo largo del proceso (Figura 8).

Tabla 6. Propiedades de equilibrio de β-C_2S (belita), C_3S (alita), CH (portlandita), $C_{1.0}SH_{0.5}$ (11-Å tobermorita) y $C_{1.75}SH_{2.0}$ incluyendo la densidad (ρ), la compresibilidad (β), el coeficiente de expansión térmica (α), la constante de volumen (c_v) y las capacidades de calor específico a presión constante (c_p) se han calculado utilizando el potencial CSH FF.[28]

	c_v (J/g·K)	ρ (g/cm^3)	β (1/Pa)	α (1/K)	c_p (J/g·K)
β-C_2S	0,69	3,55	8,18 x 10^{-12}	4,99 x 10^{-5}	0,72
C_3S	0,68	3,57	9,53 x 10^{-12}	4,95 x 10^{-5}	0,71
CH	1,14	2,25	3,47 x 10^{-12}	9,91 x 10^{-5}	1,14
$C_{1.0}SH_{0.5}$	0,87	2,55	1,47 x 10^{-12}	4,50 x 10^{-5}	0,89
$C_{1.75}SH_{2.0}$	0,95	2,40	1,82 x 10^{-12}	4,50 x 10^{-5}	0,97

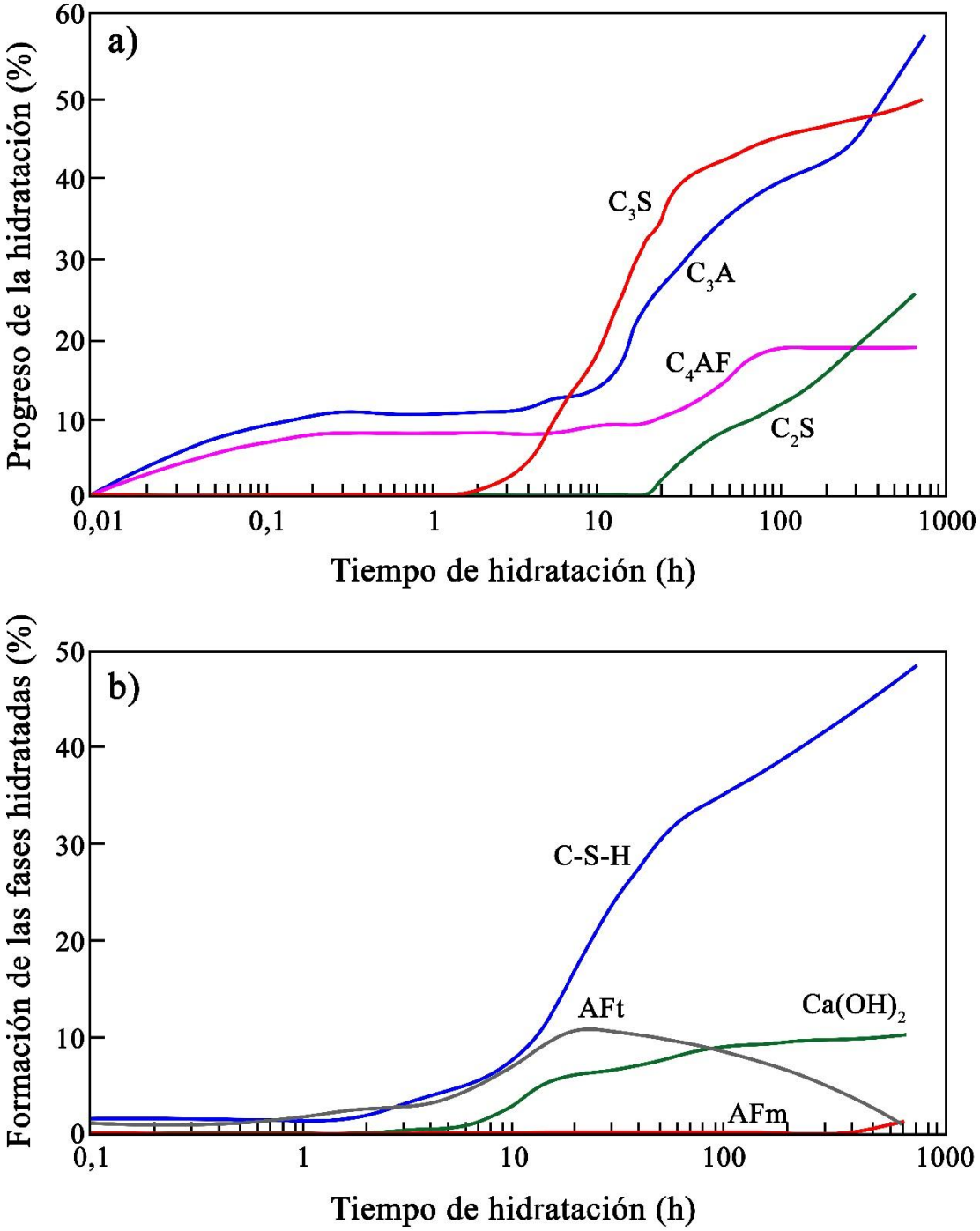


Figura 8. a) Diagrama de los procesos de hidratación de la pasta de cemento y b) Diagrama de formación de compuestos hidratados de la pasta de cemento.[29]

La estructura molecular de las fases sólidas en la pasta de cemento endurecida varía de cristalinos a amorfos, dependiendo de la fase y de su composición química. Las fases del clínker anhidro (alita y belita) y portlandita son cristalinas.[28] Tradicionalmente, la pasta de cemento se considera un compuesto de fases de clínker anhidro y de productos de hidratación que, en el caso del gel C-S-H, es un producto no estequiométrico.[24]

Para simplificar la compleja reacción de hidratación del cemento, se asume una estequiometría constante para el gel C-S-H resultante. Por lo tanto, el proceso de hidratación viene dado por las ecuaciones 3-4.[24,28]

$$C_2S + {}_zH \rightarrow C_{1.7}SH_{1.9} + 0.3CH + (z - 2.2)H \text{ (Ecuación 3)}^{[28]}$$

$$C_3S + {}_zH \rightarrow C_{1.7}SH_{1.9} + 1.3CH + (z - 3.2)H \text{ (Ecuación 4)}^{[28]}$$

donde z es el número de moles de agua utilizados en la hidratación y $C_{1.7}SH_{1.9}$ es la forma común del gel C-S-H en los sistemas CPO. En las ecuaciones anteriores no se tienen en cuenta las fases C_3A y C_4AF, así como sus productos de hidratación.[28]

Se puede asumir que la pasta de cemento a microescala es un compuesto multifásico que consiste en una pasta de gel C-S-H que abarca fases de clínker anhidro, portlandita y fluido dentro de los poros capilares (Figura 9). La microestructura de la pasta de cemento a esta escala es similar a la de una morfología de inclusión de la matriz. En el transcurso de la hidratación del cemento (Ecuación 3-4), las fracciones de volumen de las fases individuales se conocen a partir del grado de reacción η y su densidad de masa ρ_i (Tabla 6). Por lo tanto, la conductividad térmica homogeneizada de la pasta de cemento puede ser implícitamente expresada en términos del grado de hidratación y de los valores de la conductividad térmica de las fases individuales (Tabla 7).

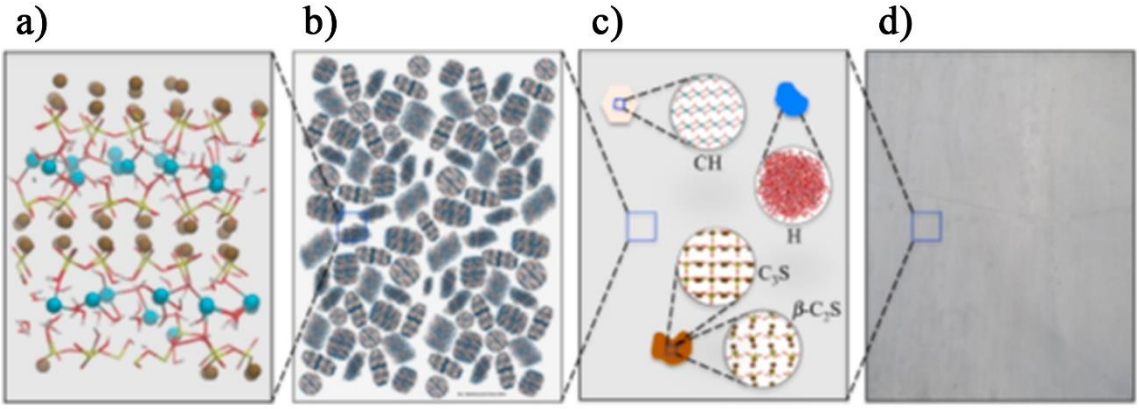


Figura 9. Esquema de la pasta de cemento a cuatro niveles: a) Nanoestructura del gel C-S-H, donde las esferas marrones y azules representan los iones de calcio intra e intercalados, los enlaces Si-O se muestran con barras amarillas-rojas, las moléculas de agua y los grupos hidroxilo se representan con barras rojas-blancas, b) Mesoestructura del gel C-S-H, c) Microestructura de la pasta de cemento endurecida que incluye las fases de clínker anhidro (C_3S y β-C_2S), los productos de hidratación (C-S-H y CH) y espacio poroso (saturado o seco) y d) Macroestructura de la pasta de cemento.[28]

Tabla 7. Propiedades de transporte de β-C_2S (belita), C_3S (alita), CH (portlandita), $C_{1.0}SH_{0.5}$ (11-Å tobermorita) y $C_{1.75}SH_{2.0}$ incluyendo valores de conductividad térmica principal y conductividad térmica volumétrica.[28]

	K_I (W/m·K)	K_{II} (W/m·K)	K_{III} (W/m·K)	K_v (W/m·K)
β-C_2S	3,45 ± 0,4	3,45 ± 0,4	3,45 ± 0,4	3,45 ± 0,4
C_3S	3,35 ± 0,3	3,35 ± 0,3	3,35 ± 0,3	3,35 ± 0,3
CH	2,00 ± 0,2	1,20 ± 0,2	0,75 ± 0,2	1,32 ± 0,2
$C_{1.0}SH_{0.5}$	1,25 ± 0,2	0,95 ± 0,2	0,74 ± 0,2	0,98 ± 0,2
$C_{1.75}SH_{2.0}$	1,25 ± 0,2	0,95 ± 0,2	0,74 ± 0,2	0,98 ± 0,2

La Figura 10 presenta la conductividad térmica en función del grado de hidratación para la pasta de cemento producida con la hidratación de las fases puras del clínker C_2S y C_3S para diferentes ratios agua/cemento (a/c = 0,3 y 0,5).

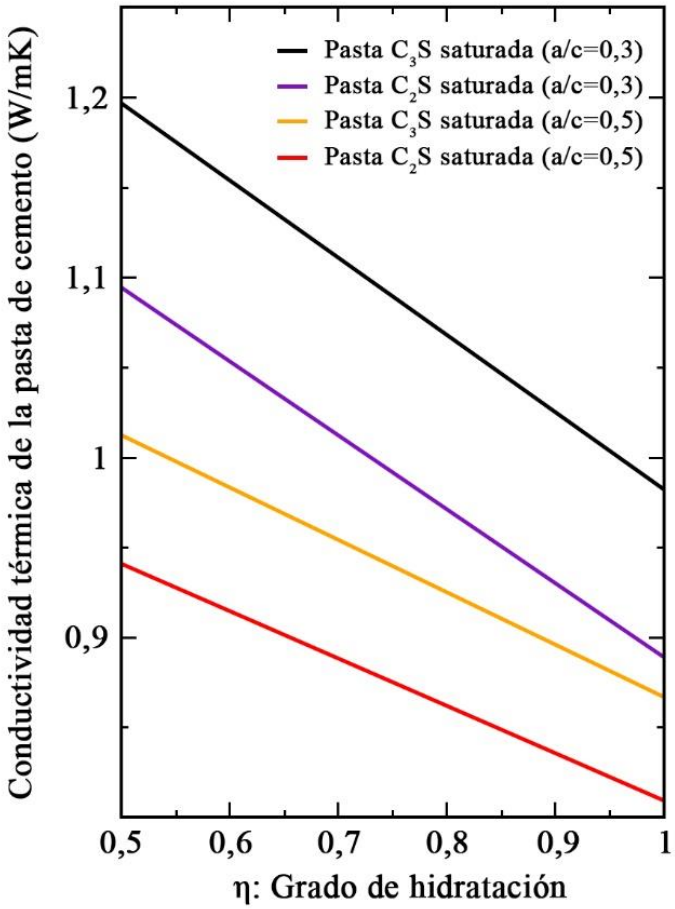


Figura 10. Efecto de la relación a/c, el grado de saturación y el tipo de fase de clínker en la conductividad térmica a macroescala de la pasta de cemento hidratada.[28]

Se observa que la conductividad térmica de las pastas de cemento decrece conforme aumenta el grado de hidratación.[28,61] Esto se debe a que los valores de conductividad térmica de las fases del clínker son más altas que las de los productos de

hidratación (C-S-H y CH). Mientras que la fracción de volumen de portlandita decrece conforme se incrementa la ratio a/c, la fracción de volumen de agua sin reaccionar aumenta. Considerando que la conductividad térmica del agua absorbida es menor que la de la portlandita, entonces tendría sentido que la conductividad térmica de la pasta de cemento a macroescala disminuya con el aumento de la ratio a/c.[28]

Durante el proceso de hidratación exotérmica del cemento, el estrés térmico puede causar grietas en la edad temprana, lo que puede comprometer la utilidad a largo plazo de las estructuras. Los argumentos dimensionales indican que estas tensiones térmicas son inversamente proporcionales a la difusividad térmica de la pasta de cemento.[28,62]

1.1.6.1. Silicatos cálcicos hidratados (Gel C-S-H).

Los silicatos cálcicos hidratados o gel C-S-H, cuya fórmula genérica es [CaO-SiO_2-H_2O], son un conjunto de compuestos que constituyen entre el 60% y el 70% del volumen total de la pasta de cemento completamente hidratada. Este compuesto es el que más contribuye a las propiedades mecánicas de la pasta de cemento.[24] Se puede establecer que, dependiendo de su procedencia, existen dos tipos de gel C-S-H: El gel C-S-H primario y el gel C-S-H secundario.

El gel C-S-H primario[63] procede de la hidratación de las fases de los silicatos cálcicos del clínker de cemento (Ecuación 5-6) y su relación Ca/Si suele ser próxima a 1,5 para cadenas infinitas de jenita y a 2,25 para las cadenas más cortas (dímeros).

$$C_3S + H_2O \rightarrow Gel\ CSH + CH \text{ (Ecuación 5)}$$

$$C_2S + H_2O \rightarrow Gel\ CSH + CH \text{ (Ecuación 6)}$$

El gel C-S-H secundario procede de la reacción puzolánica entre la sílice “nano y micro” y la portlandita (CH) en presencia de agua (Ecuación 7).

$$SiO_2 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow Gel\ CSH \text{ (Ecuación 7)}$$

En la microescala, el gel de C-S-H se considera como un material isotrópico y homogéneo, con porosidad de gel y que contiene clínker de cemento anhidro y otros tipos de productos de hidratación juntos.[28]

El gel C-S-H consiste en capas defectuosas de silicato de calcio cargadas negativamente, separadas por un espacio entre capas, que está lleno de moléculas de agua y cationes de calcio que equilibran la carga. Las vacantes en las cadenas de silicato proporcionan posibles sitios de adsorción para las moléculas de agua.[28]

1.1.6.2. Hidróxido cálcico (Portlandita, CH).

Además de las fases del clínker, el hidróxido cálcico o portlandita (CH) es uno de los principales productos de hidratación en los sistemas CPO. Representa entre el 20% y el 25% con respecto al volumen total de pasta de los productos de hidratación del cemento.[64] Prácticamente toda la portlandita se encuentra en el cemento Portland en su forma cristalina, por lo que posee una estequiometría definida, aunque algunos autores han identificado en casos aislados cristales amorfos y porosos.[65] A edades tempranas posee una estructura laminar y hexagonal, pasando a edades avanzadas a una morfología masiva.

Consiste en enlaces planos Ca-O con grupos hidroxilo colgantes apuntando al espacio entre capas.[28] En cuanto a su contribución a las propiedades mecánicas del cemento, las fuerzas de sus enlaces son débiles, por lo que no contribuyen prácticamente. Un aspecto importante de la portlandita es el aporte de alcalinidad que le da al cemento frente a la corrosión, junto con los álcalis Na^+ y K^+.[66] De forma negativa, la portlandita posee una alta solubilidad en agua, por lo que resulta fácilmente lixiviable.

1.1.6.3. Aluminatos y sulfoaluminatos cálcicos hidratados.

Los aluminatos y sulfoaluminatos cálcicos hidratados constituyen aproximadamente entre un 15-20% del volumen total de la pasta de cemento hidratada. Inicialmente, la relación de iones sulfato y alúmina favorece la formación de trisulfoaluminato de calcio hidratado o etringita (AFt) [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$], la cual procede de la hidratación de las fases anhidras C_3A y C_4AF.[67] Otras fases AFt se forman por sustitución de cationes Ca^{2+}, Al^{3+}, o ambos, como es el caso de la thaumasita, aunque la fase AFt más importante es la etringita.[24] Presenta una gran importancia a

edades cortas de hidratación, ya que contribuye a la resistencia mecánica. Su morfología es acicular en forma de agujas prismáticas. El máximo de etringita se consigue, aproximadamente, en las primeras 24 horas de hidratación.

A partir de estas primeras 24 horas de hidratación, se empieza a consumir la etringita y aparece el monosulfoaluminato (AFm) [Al_2O_3-Fe_2O_3-mono]. En este caso se trata de una fase con estructura laminar con forma hexagonal o semicristalina mezclada con el gel C-S-H.

A edades avanzadas, el monosulfoaluminato desaparece, formándose gel C-S-H.

1.1.6.4. Cemento anhidro.

Durante el proceso de hidratación de la pasta de cemento, los productos de hidratación tienden a cristalizar en las proximidades de las partículas de clínker. De esta forma se generan los granos de clínker anhidro, los cuales son una fase minoritaria de la pasta. Su proporción depende de factores como son la distribución del tamaño de partícula del cemento, la relación a/c, el tipo de curado, etc. Conforme progresa la hidratación a edades avanzadas, la hidratación de los granos de clínker anhidro forma productos de hidratación de alta densidad.[68]

1.1.6.5. Agua.

El agua es un componente básico tanto para el proceso de amasado como para el de curado de los materiales base cemento.[69] En función del grado de hidratación, de la humedad ambiental y de su estructura porosa, la pasta de cemento puede contener un gran volumen de agua. En ella se pueden encontrar disueltos iones como OH^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+ y Ca^{2+}, provenientes del propio cemento Portland, u otros que penetren desde el exterior, aunque su composición puede variar con el tiempo.[68] Se pueden diferenciar varios tipos de agua en estos sistemas, como son:

Agua capilar: Se encuentra en los poros de gran tamaño y puede presentarse en dos situaciones, como agua libre contenida en poros capilares grandes (>50 Å) o como agua sujeta a tensión capilar en poros capilares pequeños (5-50 Å). En el caso de la primera de ellas, su evaporación no implica cambios dimensionales en la pasta, mientras que, en la segunda, su evaporación implica la retracción de la muestra.

Agua interlaminar: Forma parte de la estructura del gel C-S-H, agrupándose en forma de capas situadas entre las láminas de gel C-S-H. Se encuentra fuertemente unida por los enlaces de hidrógeno. Su pérdida provoca daños irreversibles en la estructura de la pasta de cemento por la retracción de la estructura del gel C-S-H. Para evaporarla, es necesario someter a la muestra a una humedad relativa inferior al 11%.

Agua químicamente combinada: Forma parte de la estructura de los productos de hidratación. Esta agua no se pierde por secado, sino por descomposición de los productos hidratados.

1.1.6.6. Porosidad.

La porosidad es un factor fundamental para las propiedades mecánicas y de durabilidad del cemento endurecido. Factores como la relación a/c, la proporción de cemento y de adiciones o la compactación, son determinantes para la porosidad. En la pasta de cemento se puede distinguir la fase acuosa y la estructura porosa, quedando la primera en el interior de la segunda y estableciendo un sistema termodinámicamente abierto.

Existen diferentes clasificaciones según el tamaño de los poros, aunque la más utilizada es la propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry). En ella se pueden diferenciar tres tipos de poros: microporos (<2 nm), capilares o mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm).[70] Los mesoporos y macroporos suelen afectar a la durabilidad, especialmente en el caso de los poros interconectados y de porosidad abierta. En la Tabla 8 se presentan las principales clasificaciones mencionadas por la literatura en la pasta de cemento hidratado.[71]

Tabla 8. Principales clasificaciones de la porosidad en la pasta de cemento hidratado.[72]

IUPAC		P. Metha, 1986		S. Mindess, 2002		Efecto
Microporos	< 2 nm	Espacio interparticular entre las láminas de C-S-H	1-3 nm	Microporos "intercapa"	> 0,5 nm	Retracción Fluencia
				Microporos	0,5-2,5 nm	Retracción Fluencia
Mesoporos	2-50 nm			Capilares pequeños (gel)	2,5-10 nm	Retracción
		Poros capilares (a/c baja)	10-50 nm	Capilares medianos	10-50 nm	Resistencia Permeabilidad Contracción
Macroporos	> 50 nm	Poros capilares (a/c alta)	3-5 μm	Capilares grandes	50 nm -10 μm	Resistencia Permeabilidad
		Aire atrapado	50 μm – 1 mm	Aire atrapado	0,1-1 mm	Resistencia

En la Figura 11 se puede observar un diagrama de poros y de las fases sólidas, en función de su tamaño y forma, según la clasificación propuesta por Mehta.[68]

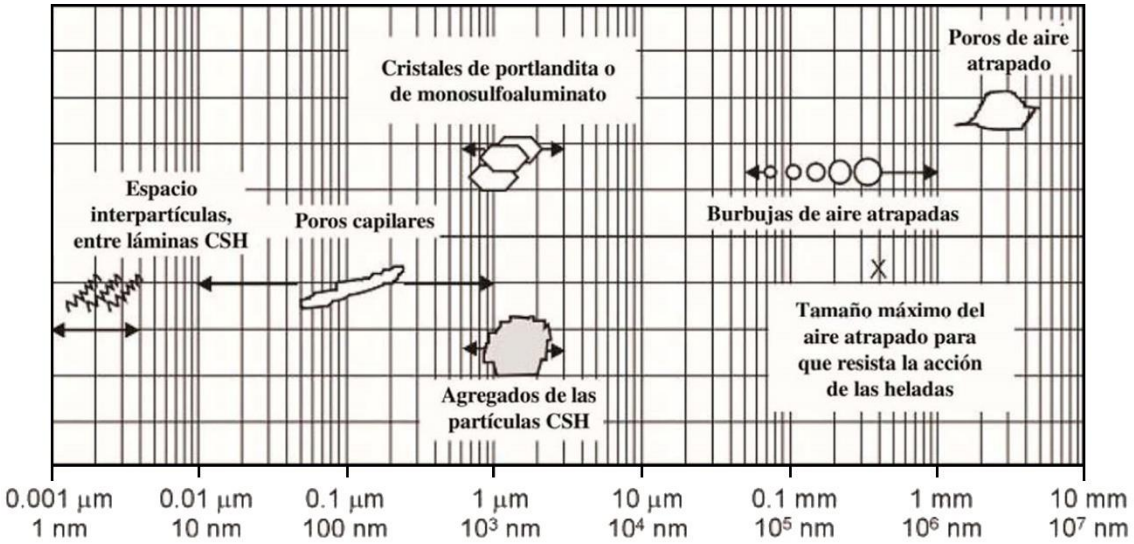


Figura 11. Rangos dimensionales de las diferentes fases sólidas y de los poros.[68]

1.1.7. Situación del sector cementero en España.

El cemento en España es un sector estratégico, tanto por su importancia en la construcción de infraestructuras, como por su capacidad exportadora, su implicación en las soluciones ambientales y su arraigo en las comunidades locales a nivel de empleo. El desarrollo de la industria cementera en España comenzó hace más de 150 años, si bien, a lo largo de su historia ha sufrido diferentes altibajos, acompañados por situaciones de crisis o de bonanza de nuestra economía. La última de estas situaciones de crisis para la

industria del cemento se sufrió a mediados-finales de la década del 2000, cuando se produjo en España la mayor crisis de su dilatada historia industrial. Esta crisis ha hecho que los niveles de consumo de cemento en España se retrotraigan a niveles no vistos desde los años 60 del siglo XX.[73]

Actualmente, en España existen 10 grupos empresariales y 33 fábricas integrales situadas en 14 comunidades autónomas (Tabla 9), con una capacidad de producción de clínker de cemento de 32,5 millones de toneladas al año y una capacidad de generación de empleo de 5.800 personas, entre contratos directos e indirectos. En el caso de contabilizar todos los sectores asociados al cemento (hormigón, prefabricados, etc.), el empleo total supera las 30.000 personas en España. Indicar que, en el año 2009, esta cifra ascendía a 70.000 empleos, más del doble de los actuales.[73]

Tabla 9. Empresas asociadas a la Agrupación de fabricantes de cemento de España (OFICEMEN).[74]

Grupo empresarial	Logo de la empresa	Fábricas en España	Localización	Capacidad de producción de clínker (t/año)
A.G. Cementos Balboa, S.A.	CEMENTOS BALBOA	1	Alconera (Badajoz)	1.050.000
Cementos Alfa, S.A.	CEMENTOS ALFA	1	Mataporquera (Santander)	675.000
Cementos Cosmos, S.A.	Votorantim Cimentos / CEMENTO COSMOS	4	Córdoba (Córdoba)	560.000
			Niebla (Huelva)	560.000
			Oural (Lugo)	450.000
			Toral de los Vados (León)	810.000
Cementos Lemona, S.A.	cementos LEMONA A CRH COMPANY	1	Lemona (Vizcaya)	640.000
Cementos Molins Industrial, S.A.	CEMENTOS MOLINS	2	Sant Feliu de Llobregat (Barcelona)	-
			Sant Vicenç dels Horts (Barcelona)	1.540.000

Cementos Portland Valderrivas, S.A.		6	Alcalá de Guadaira (Sevilla)	1.200.000
			El Alto – Morata de Tajuña (Madrid)	2.530.000
			Hontoria – Venta de Baños (Palencia)	690.000
			Olazagutía (Navarra)	1.100.000
			Santa Margarida i els Monjos (Barcelona)	1.800.000
			Vallcarca – Sitges (Barcelona)	-
Cementos Tudela Veguín, S.A.		3	Aboño – Carreño (Oviedo)	1.250.000
			La Robla (León)	450.000
			Tudela Veguín (Oviedo)	125.000
Cemex España Operaciones, S.L.U.		7	Alcanar (Tarragona)	1.800.000
			Alicante (Alicante)	1.490.000
			Buñol (Valencia)	1.668.000
			Castillejo (Toledo)	1.500.000
			Gádor (Almería)	-
			Lloseta (Mallorca)	-
			Morata de Jalón (Zaragoza)	970.000
LafargeHolcim España, S.A.U.		5	Carboneras (Almería)	1.100.000
			Jerez de la Frontera (Cádiz)	700.000
			Montcada i Reixac (Barcelona)	750.000
			Sagunto (Valencia)	1.275.000
			Villaluenga de la Sagra (Toledo)	1.850.000

Sociedad Financiera y Minera, S.A.	FYM HEIDELBERGCEMENT Group	3	Añorga (Guipúzcoa)	610.000
			Arrigorriaga (Vizcaya)	530.000
			Málaga (Málaga)	1.100.000

El estado de la industria cementera española, en la actualidad, se puede valorar de muy baja actividad, como así lo demuestran los datos históricos de producción de cemento. Esta producción, que mantenía un crecimiento continuado en la primera parte de este siglo, se vio interrumpida en el año 2008 como consecuencia de la crisis económica sufrida (Figura 12). Desde el año 2012, la producción de cemento se encuentra en volúmenes semejantes a los de 1970, siendo además este valor un 55% inferior a la media del periodo 2000-2015. Según se marca en la última Agenda Sectorial del Sector Cementero Español, realizada en el año 2018, el objetivo a largo plazo del sector es recuperar un nivel de producción anual estable de 30 millones de toneladas de cemento equivalente, cuyos niveles de producción se alcanzaron por última vez en el año 2009.[73] Además de este nivel estable de producción de 30.000.000 t/año, el sector cementero español, junto con el Ministerio de Industria, Comercio y Turismo, se marca como objetivos estratégicos el impulso de la economía, la reducción del gasto público, el incremento de la competitividad internacional, la contribución a la economía circular para cumplir con los objetivos de sostenibilidad ambiental y la creación de empleo estable y de calidad.[73]

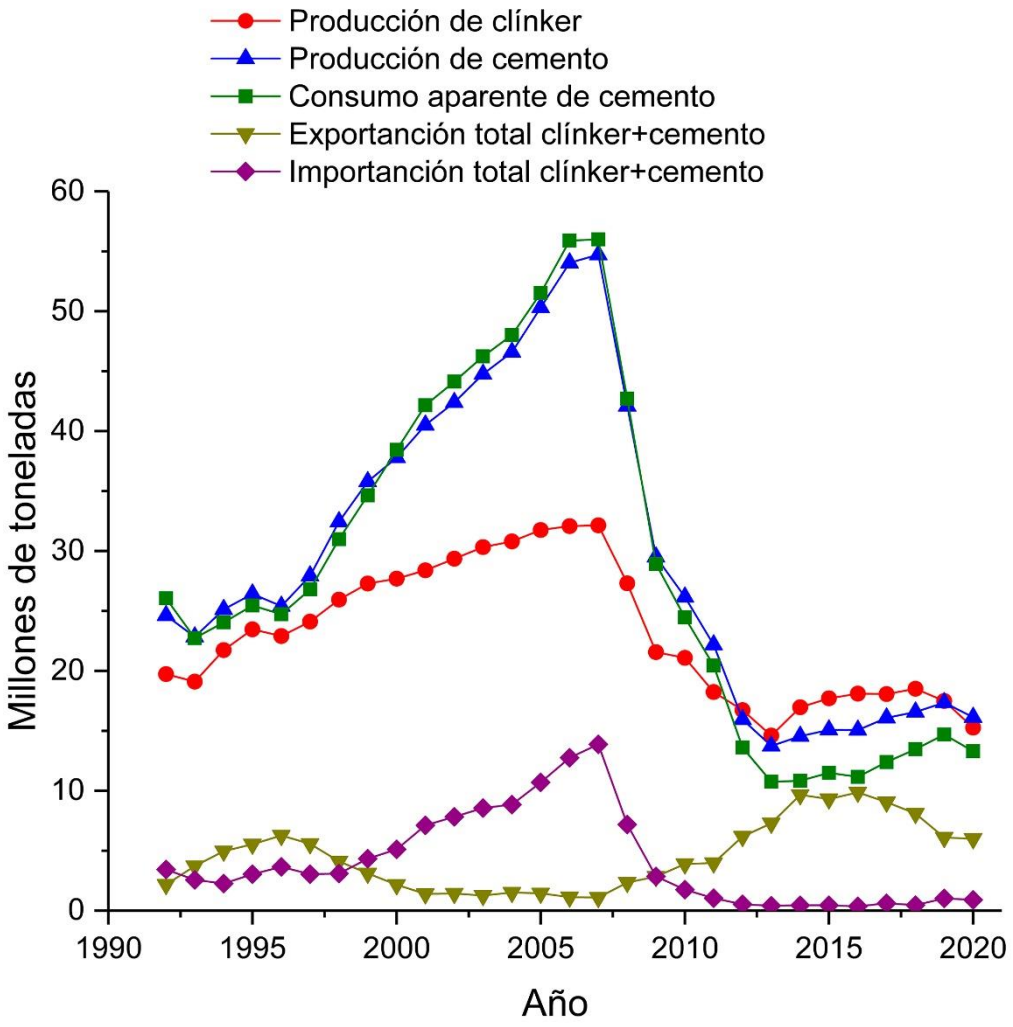


Figura 12. Principales datos del sector cementero en España. Estadística años 1992-2020.[75]

El acentuado descenso de la producción de cemento sufrido en España contrasta con el mantenimiento de la mayor parte de los principales competidores europeos. Mientras que durante el período 2010-2015 la mayor parte de éstos han mantenido sus niveles de producción y de consumo, en España el consumo se ha reducido en un 53% y la producción en un 26%, mientras que en Italia el consumo se ha reducido en un 42% y la producción en un 39%. La gran diferencia entre España e Italia para una menor disminución en el porcentaje de descenso de la producción se debe al mayor volumen de exportaciones de clínker de nuestro país. Las exportaciones del sector cementero español se sitúan en 9 millones de toneladas aproximadamente, lo cual supone un ~ 50% de la producción. En este sentido, España es el octavo mayor exportador a nivel mundial y el primer exportador de la UE.[73]

En cuanto a consumo de cemento en España, actualmente se sitúa alrededor del 40% del consumo medio con respecto a la década de los años 90 y del 25% de la década de los 2000.[73]

En la Figura 13 se puede observar la evolución de las emisiones de CO_2 y su intensidad en función de la producción de clínker. Estos datos de emisiones concuerdan con la crisis sufrida en el sector desde el año 2008, si bien se hace patente la tendencia de los últimos años en la reducción de la intensidad de las emisiones. Este cambio en la tendencia de la intensidad de las emisiones se ve favorecido por la mejora de los procesos de producción y por la utilización de nuevas materias primas y nuevos tipos de combustibles alternativos. Así, en España se ha pasado de tener unas emisiones de proceso de 540 t de CO_2/t clínker en el año 1990 hasta las 525 t CO_2/t clínker en el año 2014.[57] Según el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero, serie 1990-2018, publicado en marzo de 2020, se obtuvo para 2018 un aumento de las emisiones de GEI con respecto al año 2017 del 2,3% en la producción de cemento. Este aumento de las emisiones de GEI va en consonancia con el aumento previsto para el conjunto del sector industrial, que se estima en un 3,8%.[76]

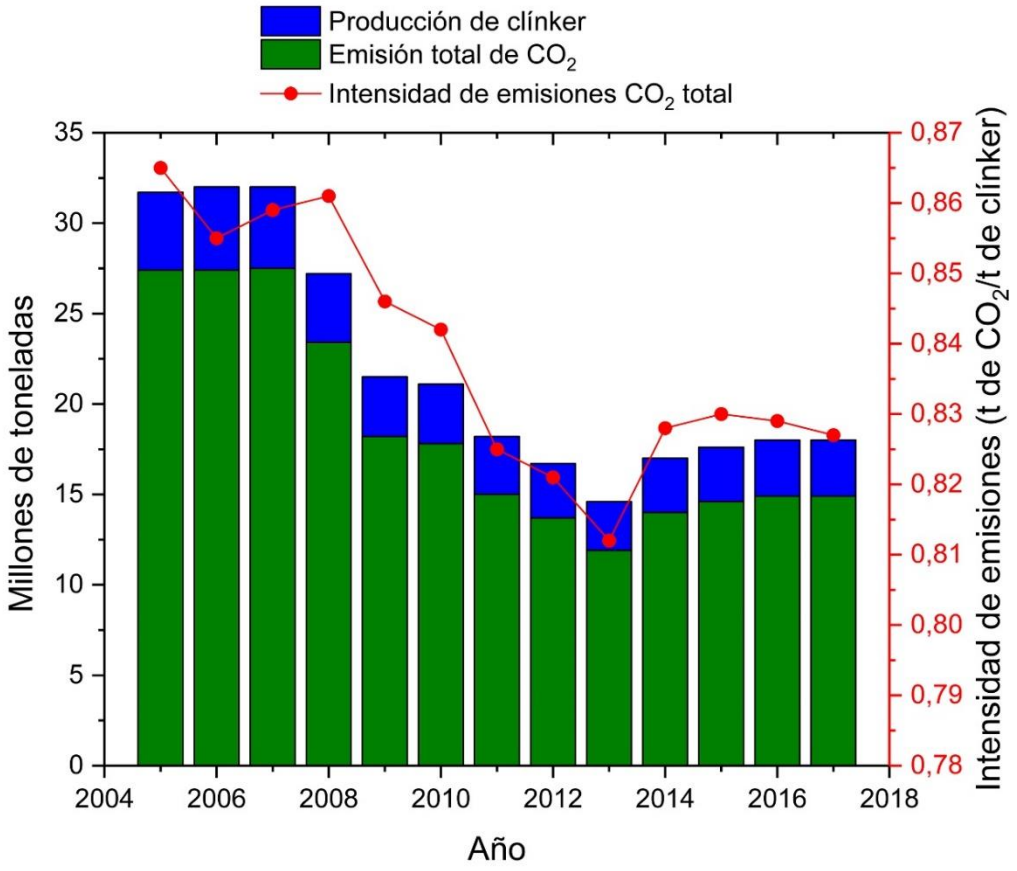


Figura 13. Evolución de las emisiones totales de CO_2 y de su intensidad en función de la producción de clínker del sector cementero español. Estadística años 2005-2017.[77]

1.2. Subproductos industriales como posibles materias primas en la fabricación de cemento.

En las diferentes industrias que conforman nuestro tejido productivo, podemos encontrar diversos ejemplos de procesos que generan residuos y/o subproductos con un gran potencial para la industria del cemento. En función del tipo de industria, los subproductos necesitarán algún tipo de tratamiento previo o podrán ser utilizados directamente. A continuación se exponen tres tipos de industrias, las cuales generan los diferentes subproductos que servirán como materia prima para la realización de esta investigación. Hay que tener en cuenta que, actualmente, las emisiones de GEI asociadas a los residuos se estiman en el 4% del total de todas las emisiones en España, teniendo una parte muy protagonista las emisiones de GEI generadas en los vertederos.[76] Por tanto, es muy importante buscar soluciones imaginativas para mejorar los diferentes procesos industriales y limitar al máximo la generación de residuos y sus efectos contra el medioambiente.

1.2.1. La industria de fabricación de cerámica de construcción.

En la industria cerámica se puede distinguir entre cerámicas tradicionales y cerámicas técnicas. El proceso de fabricación industrial de los materiales cerámicos tradicionales ha sufrido una notable evolución en los últimos años, si bien las etapas de fabricación se pueden resumir en las siguientes:[78]

Extracción de arcillas. Este proceso se realiza en las explotaciones mineras en las cuales se extraen principalmente arcillas de diferentes composiciones y características. Una vez que las arcillas han sido extraídas de los frentes de explotación, generalmente mediante medios mecánicos (retroexcavadora, pala cargadora, etc.), se almacenan temporalmente en los denominados lechos de homogeneización. Estos lechos de homogeneización tienen el fin de homogeneizar las arcillas y de iniciar su proceso de envejecimiento y maduración.

Fase de almacenamiento. La materia prima se almacena antes de entrar a la línea de fabricación. Hay que tener en cuenta el posterior tratamiento que se le va a realizar, ya que puede ser por vía húmeda o por vía seca.

Desmenuzado, mezcla y molienda. Previamente a la entrada del material a la planta, hay que realizar un desmenuzado. Este desmenuzado consiste en reducir el tamaño de la arcilla hasta conseguir una homogeneización, con el fin de evitar un elevado consumo eléctrico. Una vez desmenuzada la arcilla, se almacena en silos independientes según el tipo de arcilla. Posteriormente, distintos tipos de arcillas se mezclan en diferentes proporciones y se le añaden desgrasantes y aditivos, consiguiendo de esta forma la denominada "mezcla arcillosa". A continuación, se realiza la molienda de la mezcla arcillosa, pudiendo emplear dos tipos de procesos, vía húmeda o vía seca. Para ello, se utilizan molinos de martillos, de bolas o rulos, desintegradores, laminadores, etc.

Amasado. En el momento en el que la mezcla arcillosa posee la granulometría requerida, se mezcla con agua en el interior de la amasadora. Así, se obtiene una masa plástica moldeable mediante procesos de extrusión. La cantidad de agua adicionada depende de la humedad previa de la arcilla.

Moldeo. Una vez que la mezcla ha sido amasada con la cantidad de agua necesaria, se le hace pasar por la extrusora. En ella, se extrae el aire de la masa mediante una bomba de vacío. Posteriormente, la masa se presiona contra un molde, obteniendo así una barra con la forma del producto. Este proceso de moldeo mediante extrusión permite reducir el consumo de agua y trabajar con pastas cerámicas más secas.

Cortado y apilado. La barra de material extrusionado se hace pasar a través de un cortador en el que se le dan las dimensiones finales. Una vez cortado, el material cerámico se apila en vagonetas para su posterior entrada en el secadero.

Secado y cocción. El material se introduce en el secadero, donde se reduce el contenido de humedad de las piezas hasta el 1-2%. Una vez conseguido, el material se introduce en el horno túnel para comenzar el proceso de cocción. El horno consta de una zona inicial de calentamiento, una zona intermedia de cocción y una zona final de enfriamiento.

Empaquetado y almacenamiento. Finalmente, una vez terminado el proceso de cocción, se depositan los materiales cerámicos en palés en la línea de empaquetado y plastificado, almacenándolos para su distribución.

Los principales productos de cerámica tradicional fabricados en España son los denominados adoquines, los ladrillos cara vista, las bovedillas, los ladrillos y bloques para revestir, los tableros cerámicos y las tejas (Figura 14).

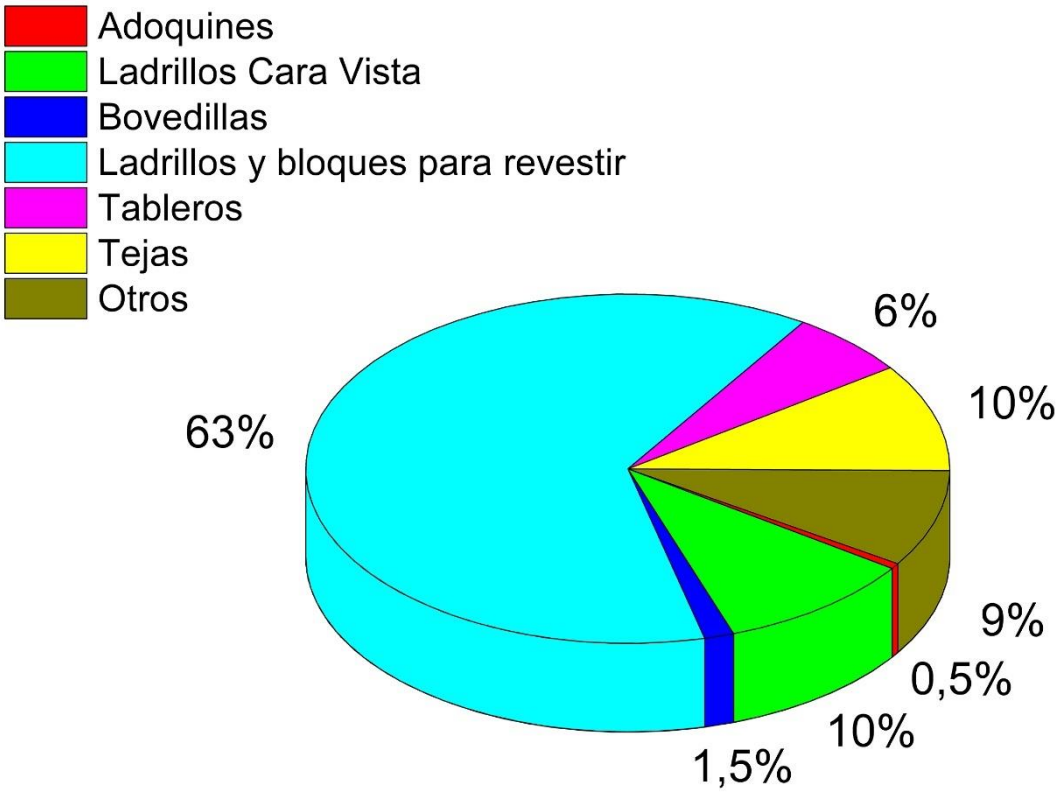


Figura 14. Producción en España para el año 2019 de los principales productos de cerámica tradicional.[79]

Tras la crisis económica del año 2008, la industria cerámica estructural ha crecido lentamente, situando el año 2019 como el quinto año consecutivo de crecimiento, tanto a nivel de producción como de facturación (Figura 15). En términos absolutos, la producción total en el año 2019 fue de 5.350.000 toneladas, generando un total de 360 millones de € de volumen de negocio, un valor en las exportaciones de 65,560 millones de € y 4.000 empleos directos. Así, con respecto al año 2018, la producción del sector ha crecido un 5,46% y la facturación un 7,46%, elevando estas cifras con respecto al año 2014 en un 37,18% y un 33,33% respectivamente.[79]

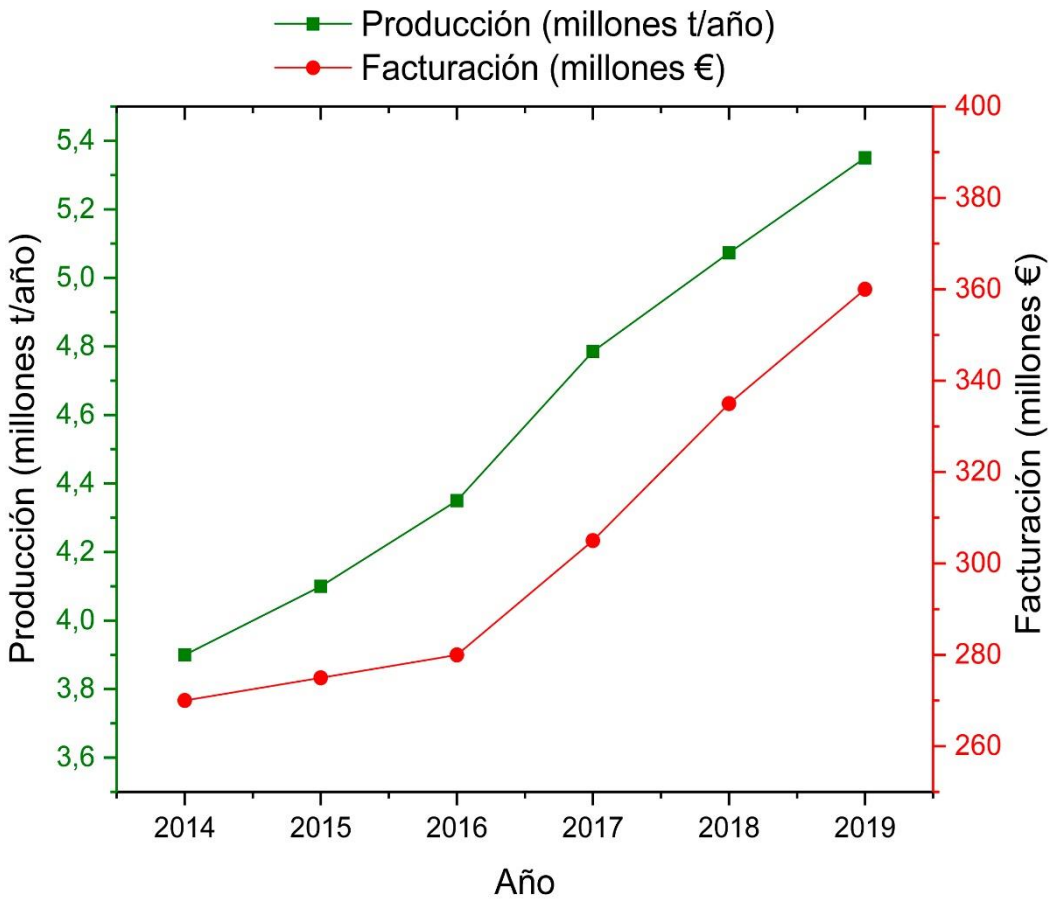


Figura 15. Evolución de la producción y de la facturación en la industria de la cerámica estructural española. Estadística años 2014-2019.[79]

A nivel europeo, el sector cerámico español se sitúa como el mayor productor de este tipo de material de construcción, con unas producciones superiores a los 30 millones de toneladas anuales y un crecimiento de la producción del ~ 70% desde 1990.[80] La industria cerámica genera en su proceso de producción diferentes tipos de residuos y unas altas emisiones de GEI. En el año 2018, las emisiones globales de la fabricación cerámica alcanzaron los 15 millones de toneladas equivalentes de CO_2 (Mton-eq. CO_2).[81] Además, solo en ladrillos de construcción, se estima una demanda a nivel mundial de ~ 1.400 billones de unidades, lo cual genera una gran cantidad de emisiones de GEI y de residuos.[81]

Uno de los principales residuos generados en la producción de estos productos cerámicos son las piezas rotas, agrietadas, con defectos superficiales y/o mal cocidas. Actualmente, un gran porcentaje de la producción de este tipo de residuos es depositado en vertederos controlados.[12] Este tipo de elementos cerámicos pueden ser sometidos a procesos mecánicos para disminuir su granulometría, pudiendo denominarse estas

partículas de cerámica cocida triturada y de pequeña granulometría como “chamota”. Por tanto, es un residuo sólido que se produce durante la fabricación de piezas cerámicas. Una de las principales características de la chamota es que se puede utilizar como desgrasante en pastas cerámicas, ya que reducen la excesiva plasticidad de algunas arcillas al no retener tanta cantidad de agua. La chamota tiene la característica de no contraerse al mezclarse, ya que al ser arcilla cocida, en el proceso de cocción ha perdido toda su agua de constitución.[82]

Según la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos, el código LER en el que se puede clasificar la chamota se encuentra dentro del grupo “10 12 Residuos de la fabricación de productos cerámicos, ladrillos, tejas y materiales de construcción”, concretamente con el código “10 12 08 Residuos de cerámica, ladrillos, tejas y materiales de construcción (después del proceso de cocción)”.[83]

1.2.2. Industrias extractivas: foco en la industria de la roca ornamental.

Las rocas que, tras un proceso de elaboración, son aptas para utilizar como materiales nobles de construcción, elementos de ornamentación, arte funerario o escultórico y objetos artísticos variados, conservando íntegramente su composición, textura y propiedades fisicoquímicas, se denominan piedra natural o roca ornamental.[84] Entre las rocas ornamentales se pueden distinguir: ágata, arenisca, calcarenitas, caliza, cuarcita, esquistos calcáreos, esquistos micáceos, esquistos, gabro, granito, labradorita, mármol, molasa, ónice, pizarra, serpentina, sienita, toba y travertino.[85]

El mármol es una roca carbonatada metamórfica, la cual está compuesta principalmente por calcita y/o dolomita, en valores superiores al 90%. A nivel mundial, los principales países productores de mármol son Italia, China, Irán, Turquía y España. Dentro de España, las comunidades autónomas con una mayor producción de mármol son la Comunidad Valenciana, Murcia, Cataluña y Andalucía, pudiendo encontrar dentro de esta última la denominada “Comarca del Mármol”, situada en la provincia de Almería y donde se concentra una de las mayores provincias productoras del mundo.[12,84]

En España, desde comienzos del siglo XXI, la producción extractivo-minera tuvo un importante periodo alcista, que en el caso del mármol duró hasta el año 2006, momento en el que se produjo un fuerte descenso en la producción minera nacional de mármol (Figura 16). La principal causa probable del alza de la producción se puede deber al impulso generado por el sector de la construcción, el cual igualmente sufrió un importante descenso a partir del año 2008. Así, salvo un pequeño repunte en el año 2011, la evolución de la producción no dejó de ser negativa hasta el año 2014. Tras este año, se ha mantenido un leve repunte de la producción, aunque todavía en valores muy alejados a los obtenidos en el año 2005, principalmente por la internacionalización de sus productos.[85,86] En el año 2018, la producción total de mármol se situó en 2.359.580 toneladas, un 4,12% más que en el año 2017. Para el total del sector de la roca ornamental, el valor de la producción vendible en el año 2018 se situó en 387 millones de €, lo que supone un leve descenso frente al año 2017 que fue de 394 millones de €. Además, en términos de empleo, en el año 2018 la contribución del sector minero en España fue de 29.890 empleos, de los cuales 5.525 correspondieron al sector de la roca ornamental.[87]

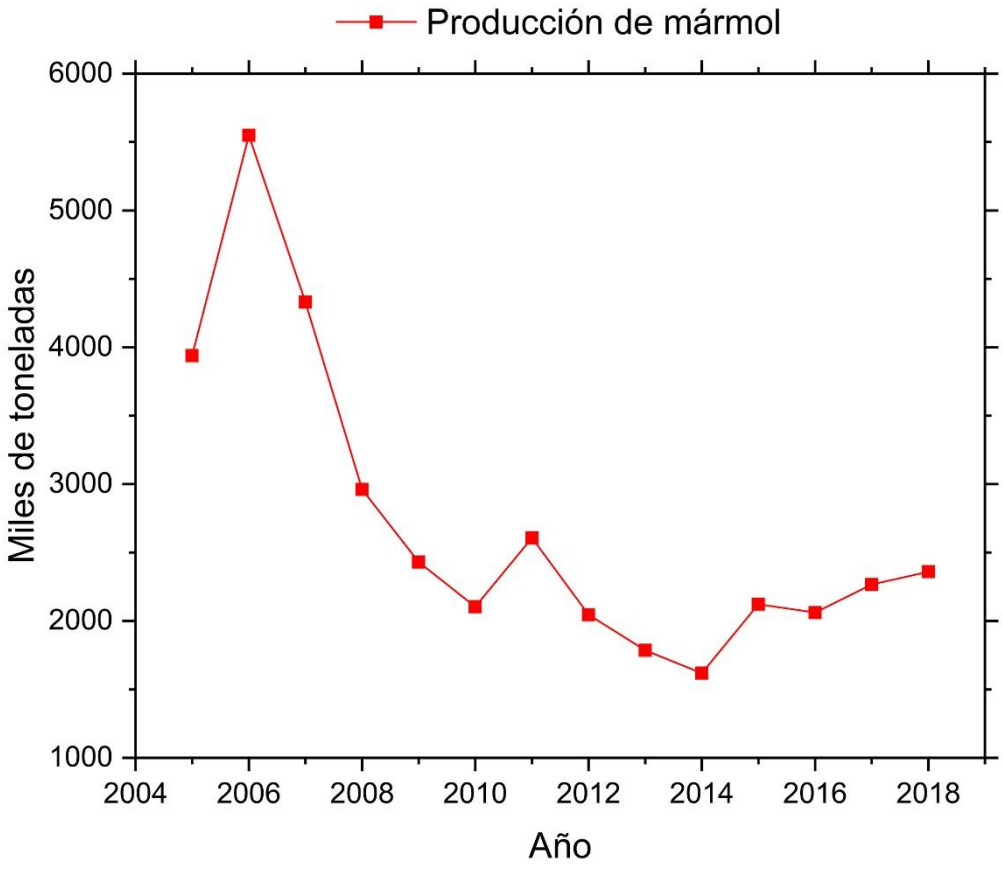


Figura 16. Evolución de la producción de mármol en España. Estadística años 2005-2018.[86]

Para la extracción del mármol en las explotaciones mineras a cielo abierto se pueden utilizar varios métodos, como el uso de explosivos o el uso de rozadoras de hilo diamantado. En el caso de las rozadoras de hilo diamantado, el procedimiento consiste en un cable de acero con polvo de diamante, el cual mediante un proceso de rozamiento con la roca la va cortando hasta obtener el bloque con las dimensiones deseadas o permitidas, según el tipo de yacimiento.

Una vez que ha sido extraído el bloque de mármol, se traslada hasta la fábrica, en la cual se realiza la transformación dimensional del mismo. Para esto, se utilizan los denominados telares o cortabloques, dependiendo de las características del bloque de mármol (dimensiones, calidad en el corte de las caras del bloque en el proceso de extracción) y, por tanto, del tipo de material que se vaya a obtener (tablas o losas). En el caso de los telares se utilizan flejes diamantados para el proceso de corte, mientras que en el caso de los cortabloques se utilizan discos diamantados de gran diámetro, todo ello con el afán de aprovechar al máximo la cantidad de mármol del bloque y generar los menores residuos posibles. Se estima que durante el proceso de corte de bloques para producir placas de 20 mm de espesor se pierden entre 20-25% de la masa del bloque en forma de residuo.[12,84]

Finalmente, se procede al proceso de pulido de las tablas de mármol, aunque también se les puede dar otro tipo de acabados para lo que se utilizan los procesos de amolado, envejecido, abujardado, arenado y escarfilado, conformando de esta forma el aspecto final a las tablas de mármol y procediendo a su venta. Se estima que, durante el proceso de pulido de las tablas, se pierde aproximadamente 0,2 cm de grosor de cada tabla.[12,84]

Durante todo el proceso indicado desde la extracción del bloque de mármol en la cantera hasta el tratamiento final de las tablas de mármol y su puesta en venta, se generan dos tipos de residuos inertes: los recortes y lodos. Los recortes son fragmentos de mayor tamaño, que generalmente se reutilizan para la fabricación de áridos de construcción. En el caso de los lodos, estos se eliminan generalmente en vertederos controlados tras el proceso de separación del agua del proceso anteriormente indicado en balsas de evaporación o mediante filtros prensa, obteniendo una relación aproximada de 80% partículas finas y 20% agua. La producción de residuo seco corresponde aproximadamente a 200 kg por metro cúbico de mármol tratado.[12,84]

Según la Orden MAM/304/2002,[83] de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos, el código LER en el que se pueden clasificar los lodos de corte de bloques y pulido de tablas de mármol se encuentra dentro del grupo "01 04 Residuos de la transformación física y química de minerales no metálicos", concretamente con el código "01 04 13 Residuos del corte y serrado de piedra distintos de los mencionados en el código 01 04 07", ya que no contienen sustancias peligrosas procedentes de la transformación física y química de minerales no metálicos.[12,84]

1.2.3. Industria del aluminio: obtención del aluminio secundario.

El aluminio forma parte de la corteza terrestre en un ~ 8%, siendo el elemento más abundante de la corteza terrestre tras el oxígeno (~ 47%) y el silicio (~ 28%). No se presenta en la naturaleza en estado puro, sino que aparece combinado con el oxígeno en forma de óxidos e hidróxidos. Estos óxidos e hidróxidos se encuentran a su vez mezclados con óxidos de otros metales y con sílice. El principal mineral del que se extrae el aluminio es la bauxita. De forma general, para la obtención del aluminio primario, se realizan dos fases diferenciadas: una primera fase en la que se extrae la alúmina (Al_2O_3) a partir de la bauxita mediante el denominado proceso Bayer y una segunda fase en la que se extrae el aluminio a partir de la alúmina mediante electrólisis. De forma general, para producir una tonelada de aluminio se necesitan cuatro toneladas de bauxita, que darán dos toneladas de alúmina, y a partir de esta mediante electrólisis se obtendrá la tonelada de aluminio.[88]

El aluminio es el segundo metal más utilizado tras el hierro, teniendo como una de sus principales ventajas que es completamente reciclable en ciclos cuasi infinitos, sin pérdida de calidad, posibilitando la producción secundaria de aluminio, lo cual permite un ahorro de hasta el 95% en el consumo energético respecto al que sería necesario para la producción de aluminio primario y reduce significativamente las emisiones de CO_2.[88,89]

Para la obtención del aluminio secundario, el primer paso consiste en la eliminación o reducción hasta un valor máximo del 0,1% del magnesio que pudiera haber en la chatarra que entra como materia prima. Se estima que la chatarra puede contener hasta ~ 1% de magnesio. Esto se realiza para evitar la degradación del producto obtenido

en las operaciones de moldeo.[88] Tras el pretratamiento, se procede a la fusión, diferenciando el procedimiento en función del tipo de horno empleado (rotativo u otro). Así, en función del tipo de horno, se utilizarán o no sales fundentes para la fusión de las chatarras. La utilización de sales fundentes para cubrir el material fundido, que consiste en mezclas de cloruro de sodio y de potasio, ayudan a prevenir la oxidación, incrementar el rendimiento y aumentar la eficiencia térmica en hornos rotativos, pero aumentan la producción de escorias salinas. Dependiendo de la mezcla de materia prima y del tipo de horno rotativo utilizado, la cantidad de escorias salinas producidas por tonelada de aluminio secundario es muy variable.[12,88,90] Como productos resultantes se obtienen ~ 0,5 t de escoria salina por cada tonelada de aluminio secundario, y por cada tonelada de esta última, se recupera ~ 0,05 t de metal, ~ 0,45 t de fundentes y ~ 0,5 t de PAVAL (Figura 17).[12,89]

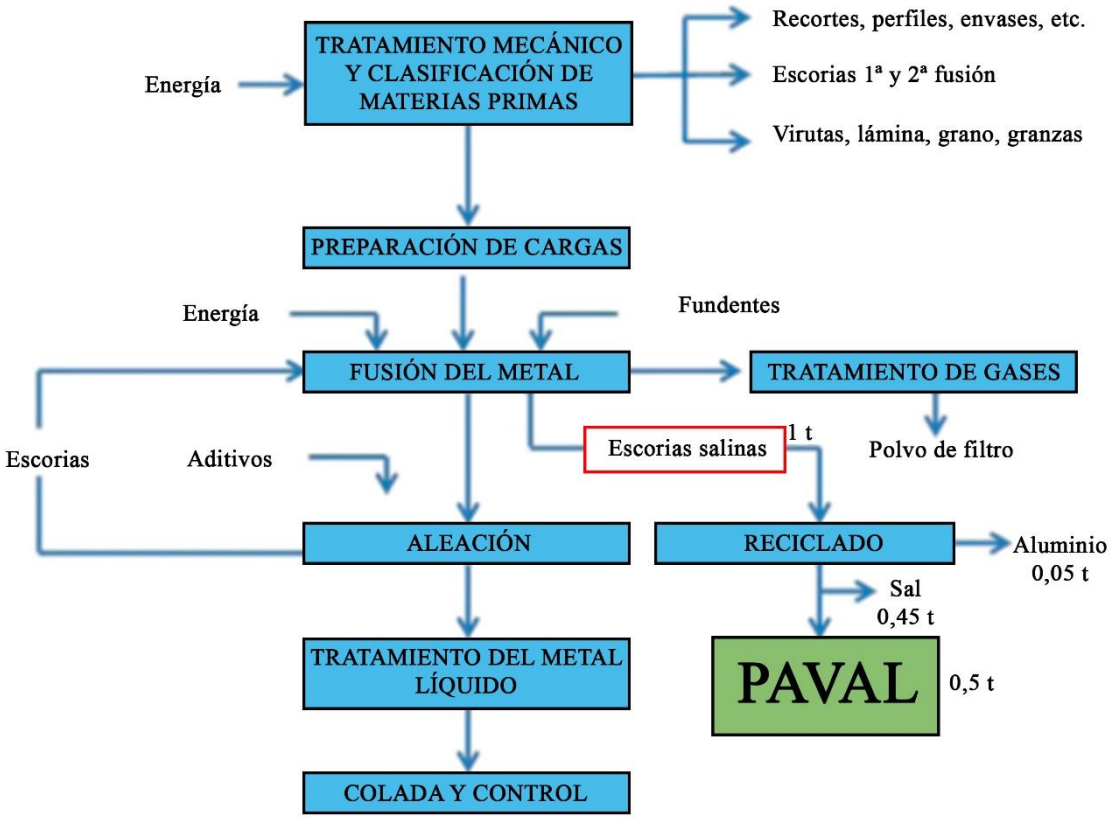


Figura 17. Esquema de fabricación del aluminio secundario y obtención del PAVAL por tonelada de escoria salina.[89]

Estas escorias salinas son residuos peligrosos y no pueden ser vertidas directamente debido a su alta reactividad con el agua, a que se emiten gases y al peligro de que las sustancias tóxicas se lixivien, por lo que tienen que ser tratadas. La recuperación de las escorias salinas es la alternativa al vertido y tiene como objeto separar

el aluminio metálico y la sal de los contaminantes para poder reutilizar todos los componentes.[12,90]

1.3. Economía Circular y Economía Baja en Carbono: el siguiente reto para la industria del cemento.

Además del aumento de emisiones de GEI, el aumento de la actividad industrial incrementa la cantidad de residuos generados. Actualmente, la mayoría de los residuos que se generan en la industria de la construcción o en la industria minera tienen como destino final su depósito en vertederos, lo cual genera numerosos problemas medioambientales y mayores costos para las empresas. Por tanto, es imprescindible encontrar nuevas fórmulas que nos permitan absorber estos residuos generados en el proceso productivo. Actualmente, el marco normativo que regula la gestión de los residuos es la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados,[91] si bien el gobierno de España, con fecha de finalización del pasado 3 de julio de 2020, sometió a información pública el Anteproyecto de Ley de Residuos y Suelos Contaminados (APL), por el cual se deroga la Ley 22/2011. Una de las principales novedades del Anteproyecto de Ley es el "Impulso a la economía circular mediante la revisión de los procedimientos de subproducto y fin de condición de residuo".[92]

Teniendo en cuenta el concepto de Economía Circular: "Una economía circular tiene como objetivo mantener el valor de los productos, materiales y recursos durante el mayor tiempo posible devolviéndolos al ciclo del producto al final de su uso, minimizando al mismo tiempo la generación de residuos. Cuantos menos productos se desechen, menos material se extraerá, mejorando el medioambiente. Este proceso comienza al principio del ciclo de vida de un producto: los procesos de producción y diseño de productos inteligentes pueden ayudar a ahorrar recursos, evitar la gestión ineficiente de los residuos y crear nuevas oportunidades de negocio".[4] El concepto de Economía Circular se popularizó en China en la década de 1990 como respuesta al crecimiento económico y a las limitaciones de los recursos naturales, siendo además el primer país en promulgar una ley específica sobre Economía Circular en el año 2008.[93-98] Posteriormente, Alemania y Japón fueron pioneros en promover la Economía Circular en políticas concretas.[98,99] En el año 2015, la Comisión Europea adoptó el ambicioso Plan de Acción de la UE para la Economía Circular, en el cual se establece un programa

de 54 acciones concretas que abarcan todo el ciclo de vida del producto: desde la producción y el consumo hasta la gestión de los desechos y el mercado de materias primas secundarias.[4] Hay que tener en cuenta que algunos aspectos de la Economía Circular ya estaban presentes en otras políticas de la UE, por ejemplo, la eficiencia de los recursos[100] y la legislación relacionada con los residuos desarrollada desde los años 70.[98,101]

Además, se espera que la Economía Circular sirva para minimizar las cargas al medioambiente y estimular la economía.[98] Esto se realizará promoviendo el crecimiento económico mediante la creación de nuevas empresas y oportunidades de empleo, ahorrando costes de materiales, amortiguando la volatilidad de los precios, mejorando la seguridad del suministro y reduciendo las presiones e impactos medioambientales. Así, se prevé que el diseño ecológico, la prevención de residuos y la reutilización de residuos pueda suponer un ahorro neto para las empresas de la UE de hasta 600.000 millones de € y un gran impacto medioambiental con la reducción de grandes emisiones de GEI.[102]

Por otro lado, en el mes de septiembre del año 2015, se celebró en la sede de Nueva York (EE.UU.) de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) la denominada Cumbre de Desarrollo Sostenible (ODS), en la cual 193 países se comprometieron con los 17 objetivos de desarrollo sostenible de Naciones Unidas (Figura 18) y su cumplimiento para 2030.[103-105] Estos 17 objetivos de desarrollo sostenible persiguen la igualdad entre las personas, proteger el planeta y asegurar la prosperidad como parte de una nueva agenda de desarrollo sostenible.[103]



Figura 18. Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas.[105]

Según el informe publicado en 2019 por el Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático (IPCC),[106] se estima que las actividades humanas han causado un calentamiento global, con respecto a los niveles preindustriales, de aproximadamente 1,0 ºC. En el año 2015, y tras cuatro años de negociaciones, se adoptó en la celebración de la vigésimo primera sesión de la Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP21), así como la undécima sesión de la Conferencia de las Partes en calidad de reunión de las Partes del Protocolo de Kioto (COP-MOP11), celebradas en París, el denominado Acuerdo de París. Este Acuerdo global de cambio climático, de carácter jurídicamente vinculante, obliga a todos los países a participar en las reducciones globales de los GEI.[2] De esta forma, el principal objetivo del Acuerdo de París es evitar que el incremento de la temperatura media global del planeta supere los 2 ºC, tomando como referencia los niveles preindustriales. Así mismo, insta a los países a realizar esfuerzos adicionales para que el calentamiento global no supere los 1,5 ºC.[2]

Teniendo en cuenta lo anterior, el 11 de diciembre de 2019 se puso en marcha dentro de la Unión Europea el denominado "Pacto Verde Europeo" o "European Green Deal".[3] Este Pacto Verde Europeo establece un plan de acción para: impulsar un uso eficiente de los recursos mediante el paso a una economía limpia y circular, así como restaurar la biodiversidad y reducir la contaminación. Además, el pasado 11 de diciembre de 2020, el Consejo Europeo acordó elevar del 40% al 55% la reducción de emisiones de GEI en 2030 en relación con el nivel de 1990.[53,107]

El objetivo establecido en el "Pacto Verde Europeo" se convierte en legislación a través de la Ley Europea del Clima. Así, a raíz de la Decisión del Consejo Europeo de 2019 de respaldar el objetivo de neutralidad climática para 2050, la Comisión Europea propuso en marzo del año 2020 la Ley Europea del Clima, la cual convierte la neutralidad climática de las emisiones en un requisito legal.[108,109] Hay que recordar que, con fecha 28 de noviembre de 2019, el Parlamento Europeo declaró la emergencia climática.

A nivel nacional, la Estrategia Española de Economía Circular (EEEC), aprobada por el Consejo de Ministros en junio de 2020, se alinea con los objetivos de los dos planes de acción de economía circular de la Unión Europea anteriormente indicados: "Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular"[110] de 2015 y "Un nuevo Plan de Acción de Economía Circular para una Europa más limpia y competitiva"[111] de 2020, además de con el Pacto Verde Europeo y la Agenda 2030 para el desarrollo

sostenible, así como con las principales iniciativas internacionales recientes para la salvaguarda de un medioambiente sano: el Acuerdo de París, o la Declaración ministerial de la Asamblea de las Naciones Unidas sobre el medioambiente «Hacia un planeta sin contaminación», acordada en diciembre de 2017 en Nairobi.[112] La EEEC identifica seis sectores prioritarios de actividad en los que incorporar este reto para una España circular, entre los que se encuentran el sector de la construcción y el sector industrial.[113]

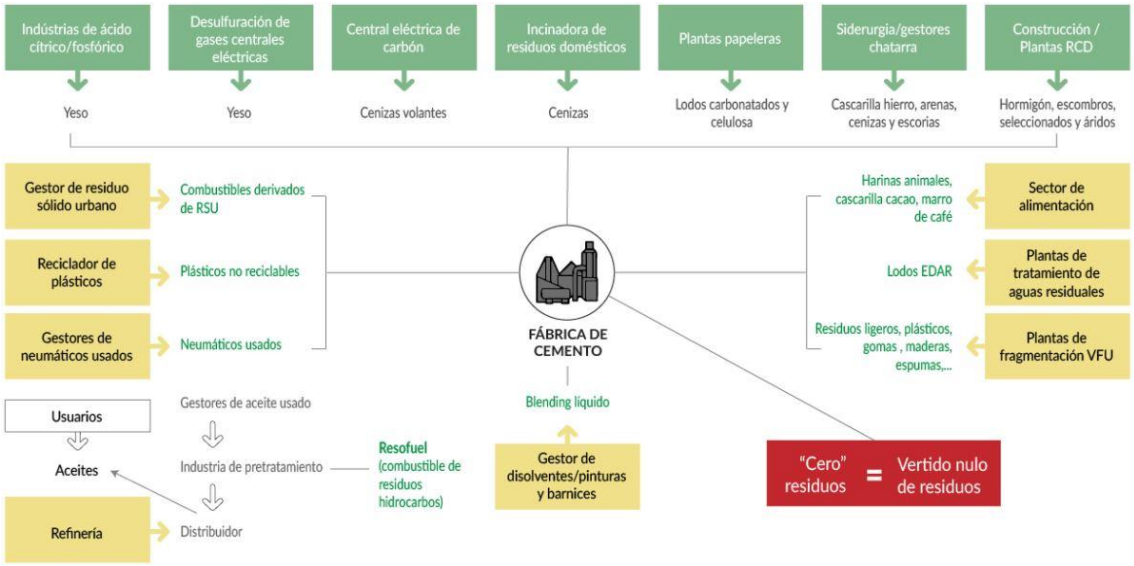


Figura 19. La industria cementera en el marco de la economía circular.[114]

La industria del cemento, a través de la Agrupación de fabricantes de cemento de España (OFICEMEN), firmó en 2017 junto con otras 377 entidades el denominado "Pacto por una Economía Circular: el compromiso de los agentes económicos y sociales 2018-2020", impulsado por los Ministerios de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente y de Economía, Industria y Competitividad. En este pacto, los firmantes se comprometen a impulsar la transición hacia una economía circular mediante las siguientes acciones:[115]

1. Avanzar en la reducción del uso de recursos naturales no renovables, reutilizando en el ciclo de producción los materiales contenidos en los residuos como materias primas secundarias, siempre y cuando quede garantizada la salud de las personas y la protección del medioambiente.

2. Impulsar el análisis del ciclo de vida de los productos y la incorporación de criterios de ecodiseño, reduciendo la introducción de sustancias nocivas en su fabricación, facilitando la reparabilidad de los bienes producidos, prolongando su vida útil y posibilitando su valorización al final de ésta.

3. Favorecer la aplicación efectiva del principio de jerarquía de los residuos, promoviendo la prevención de su generación, fomentando la reutilización, fortaleciendo el reciclado y favoreciendo su trazabilidad.

4. Promover pautas que incrementen la innovación y la eficiencia global de los procesos productivos, mediante la adopción de medidas como la implantación de sistemas de gestión ambiental.

5. Promover formas innovadoras de consumo sostenible, que incluyan productos y servicios sostenibles, así como el uso de infraestructuras y servicios digitales

6. Promover un modelo de consumo responsable, basado en la transparencia de la información sobre las características de los bienes y servicios, su duración y eficiencia energética, mediante el empleo de medidas como el uso de la ecoetiqueta.

7. Facilitar y promover la creación de los cauces adecuados para facilitar el intercambio de información y la coordinación con las administraciones, la comunidad científica y tecnológica y los agentes económicos y sociales, de manera que se creen sinergias que favorezcan la transición.

8. Difundir la importancia de avanzar desde la economía lineal hacia una economía circular, fomentando la transparencia de los procesos, la concienciación y sensibilización de la ciudadanía.

9. Fomentar el uso de indicadores comunes, transparentes y accesibles que permitan conocer el grado de implantación de la economía circular.

10. Promover la incorporación de indicadores del impacto social y ambiental derivados del funcionamiento de las empresas, para poder evaluar más allá de los beneficios económicos que se generen en las mismas, como consecuencia de su compromiso con la economía circular.

Además, para cumplir con los objetivos marcados por la Comisión Europea de llegar a la neutralidad carbónica en el año 2050, la Agrupación de fabricantes de cemento de España (OFICEMEN) presentó el pasado 21 de diciembre de 2020 la denominada “Hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática en 2050”.[53] Con esta hoja de ruta, la industria cementera española aspira a convertirse en uno de los actores clave de esta transición ecológica, utilizando políticas alineadas con el “Pacto Verde Europeo” y con la “Agenda 2030”.[53] Estas políticas se basan en la

circularidad y en el ciclo de vida de los productos. Para conseguirlo, la industria cementera española basa su estrategia en el denominado "Enfoque de las 5Cs", mediante el cual promueve la colaboración de toda la cadena de valor de la industria del cemento: Clínker-Cemento-Hormigón (Concrete en inglés)-Construcción-(re)Carbonatación (Figura 20). Según palabras de Teresa Ribera, vicepresidenta cuarta del Gobierno de España y ministra para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, "esta Hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática en 2050, pionera dentro de los materiales de construcción en nuestro país y alineada con el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (2021-2030), ayudará a alcanzar los objetivos señalados en la Estrategia de Descarbonización a Largo Plazo del Gobierno de España, que marca la senda para alcanzar la neutralidad climática en nuestro país a 2050".[53] Así mismo, Hugo Morán, secretario de Estado de Medio Ambiente, califica que "el sector del cemento, por su gran impacto en el ámbito de las infraestructuras y la edificación, puede contribuir a construir un mundo sostenible".[53]

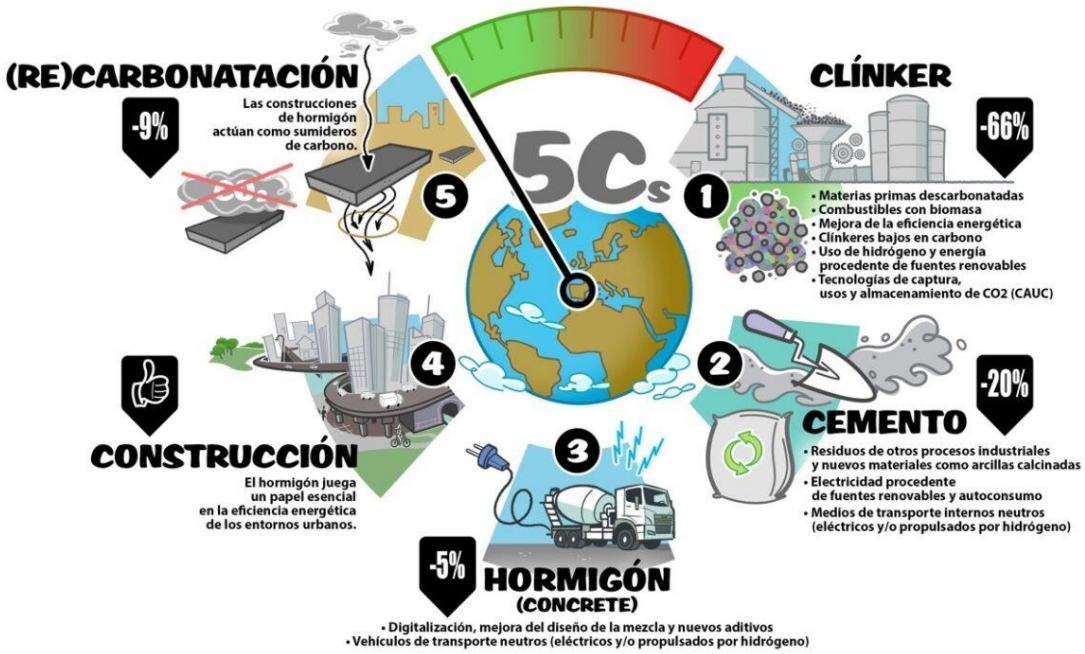


Figura 20. Objetivos de las 5Cs.[53]

Tal y como se ha señalado anteriormente, el proceso productivo del cemento lleva asociado altas emisiones de CO_2, lo cual requiere de una serie de modificaciones y de actualizaciones a lo largo de toda la cadena de valor del cemento y del hormigón para

lograr una transición hacia un modelo neutro en carbono. Así, por ejemplo, en España solo el 26,5% del poder calorífico de los hornos de cemento procede de combustibles derivados de residuos, siendo este porcentaje muy inferior al de la media de la UE, que se sitúa en el 46%, o al de países como Austria, Suecia, Alemania y Noruega, donde se sitúa en valores superiores al 60%. De esta forma, el hormigón es el elemento central sobre el que realizar esta transición, ya que es un material de construcción disponible localmente, reciclable y sostenible al contar con una baja huella de carbono gracias a su inercia térmica y a su durabilidad.[53]

Como se ha indicado anteriormente, aunque en el Acuerdo de París ya se fija un primer objetivo de reducir las emisiones del sector cementero en un 43% en 2030, la estrategia del sector para conseguir la neutralidad climática en 2050 se basa en el "enfoque de las 5Cs". De esta forma, se plantea como objetivo que los niveles de emisión de CO_2 se sitúen en 461 $kgCO_2$/tcemento para 2030 y en 0 $kgCO_2$/tcemento para 2050, tomando como referencia el valor de 815 $kgCO_2$/tcemento registrado en el año 1990.[53] Para cada una de estas 5Cs se identifican las áreas en las que se pueden reducir significativamente las emisiones (Tabla 10).

Hay que destacar a nivel internacional la formación en el año 2018 de la Global Cement and Concrete Association (GCCA), integrada por los miembros fundadores CEMEX, CNBM, CRH, Dangote, EuroCement, HeidelbergCement, LafargeHolcim, Taiheiyo, Votorantim y Ultratech. Actualmente la forman 32 empresas miembros y 9 organizaciones afiliadas. La GCCA ha desarrollado una asociación estratégica con el Consejo Empresarial Mundial para el Desarrollo Sostenible o World Business Council for Sustainable Development (WBCSD de sus siglas en ingles), para facilitar el desarrollo sostenible de los sectores del cemento y el hormigón y sus cadenas de valor. Esta alianza internacional está enfocada en desarrollar el papel del hormigón como futuro de la construcción sostenible, continuando la mejora en el desempeño de la sostenibilidad en el sector del cemento e impulsando la innovación en todo el ciclo de vida del producto en toda la industria. Así, dentro de la ambición climática de la Asociación, se encuentra la reducción de la huella de CO_2 de todas las operaciones y productos asociados a la industria cementera y aspiran a entregar a la sociedad hormigón neutro en carbono para el año 2050, potenciando además la Economía Circular.[116]

Tabla 10. Objetivos medios estimados para el desarrollo de la estrategia de las 5Cs.[53]

Cadena de valor del cemento – 5Cs	Áreas que permiten una reducción significativa de las emisiones de CO_2	Objetivos		
		2018	2030	2050
5C - Clínker	Uso de materias primas descarbonatadas	3,15%	5%	8%
	Uso de combustibles biomasa	12%	20%	40%
	Mejora de la eficiencia energética	3.602 MJ/tck	3.400 MJ/tck	3.000 MJ/tck
	Reducción de emisiones de proceso por clínkeres bajos en carbono	0%	2%	5%
	Reducción de emisiones de combustión por uso de hidrógeno y electrificación	0%	0%	10%
	Tecnologías de almacenamiento, captura y uso de carbono. Porcentaje de penetración	0%	1%	50%
5C - Cemento	Adiciones. Evolución del factor clínker	83%	75%	70%
	Origen renovable de la electricidad		50%	100%
	Transportes internos neutros (eléctricos y/o propulsados por hidrógeno)	0%	0%	100%
5C – Hormigón (Concrete)	Reducción de la cantidad de cemento por m^3 de hormigón de idénticas prestaciones	0%	5%	10%
	Transporte neutro (eléctricos y/o propulsados por hidrógeno)	0%	0%	100%
5C - Construcción	Eficiencia en el uso del hormigón: mejora en la eficiencia energética de las construcciones (no se contabilizan estas reducciones de CO_2 ya que se estima que en 2050 toda la energía de los edificios provendrá de fuentes renovables)	n.a.	n.a.	n.a.
5C – (re) Carbonatación	Recarbonatación del hormigón. Según metodología científica publicada y consenso multigeográfico, pendiente de evaluar por IPCC, se considera que en la vida útil del hormigón, un 20% de las emisiones de proceso del clínker son reabsorbidas. Adicionalmente, si el hormigón se tritura al final de su vida útil se recarbonata un 3% más	0%	20%	23%

1.4. Cementos de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico como alternativa al cemento Portland ordinario (CPO).

Con el fin de conseguir una industria cementera más respetuosa con el medioambiente y económicamente más eficiente, es imperativa la búsqueda de nuevos

tipos de cemento alternativos a los cementos Portland actuales. Por este motivo, tanto las grandes industrias del sector como el ámbito científico han dirigido sus esfuerzos en las últimas décadas a la búsqueda de nuevos tipos de cemento innovadores.[117]

Desde el punto de vista de las emisiones de gases de efecto invernadero, y más concretamente del CO_2, su reducción significativa solo es posible cambiando la química del cemento y reduciendo la cantidad de piedra caliza utilizada. En este sentido, un tipo de cemento que ha despertado un gran interés durante los últimos 30 años es el cemento con alto contenido en silicato dicálcico o cemento belítico.[118] Este tipo de cemento, a diferencia de los cementos Portland, posee una mayor proporción de silicato dicálcico (C_2S) frente a la menor proporción de silicato tricálcico (C_3S). Destacan en los cementos belíticos una serie de propiedades, como son:

- Velocidad de hidratación lenta, lo cual permite evitar problemas de retracción.
- Menor formación de portlandita, lo que asegura una excelente durabilidad en ambientes en los que se producen reacciones expansivas en contacto con la portlandita.
- pH bajo en la fase acuosa contenida en los poros.[119]

En el caso de querer conseguir un cemento libre de silicato tricálcico (C_3S), las mezclas de crudo de cemento belítico se diseñan con el objetivo básico de mantener el índice LSF en porcentajes de hasta el 75%.[11] Concretamente, con un LSF del 75% se obtiene un clínker de cemento con una composición única de C_2S como fase rica en silicio, además de $C_{12}A_7$ en lugar de C_3A.[23] Además, con una reducción del LSF de 100% a 75% se produce una reducción del 12% en el requerimiento teórico de calor, aunque la reducción de las emisiones de CO_2 son del 6% (Figura 21).[23] El índice LSF marca la relación entre la cal contenida en el clínker y la cal máxima que puede ser fijada por los compuestos a su máxima basicidad.[23]

Teniendo en cuenta, además, que las temperaturas de formación del silicato dicálcico y del silicato tricálcico difieren, necesitando más de 1.300 ºC para la formación de C_3S y más de 1.000 ºC para la formación de C_2S, los cementos belíticos o de alto contenido en silicato dicálcico serán más respetuosos con el medioambiente por el ahorro energético que llevan asociado (Figura 22).[121] Así, el beneficio ambiental derivado de la

producción de cementos belíticos supone un ahorro energético del ~ 15-20%,[10,122,123] una reducción de la temperatura de clinkerización del ~ 6-10%,[124,125] una reducción de las emisiones de CO_2 derivadas de la menor necesidad de piedra caliza en el crudo y una reducción de las emisiones de NOx.[23,126-128] La reducción de la demanda energética de los cementos belíticos frente a los CPO se puede contabilizar en el ahorro de aproximadamente 150 kJ/kg.[11] El interés por los cementos belíticos se hizo patente a partir de la primera crisis energética de los años 70, con trabajos publicados por investigadores de diferentes países como Japón, India, China, Polonia y Rusia.[129-134]

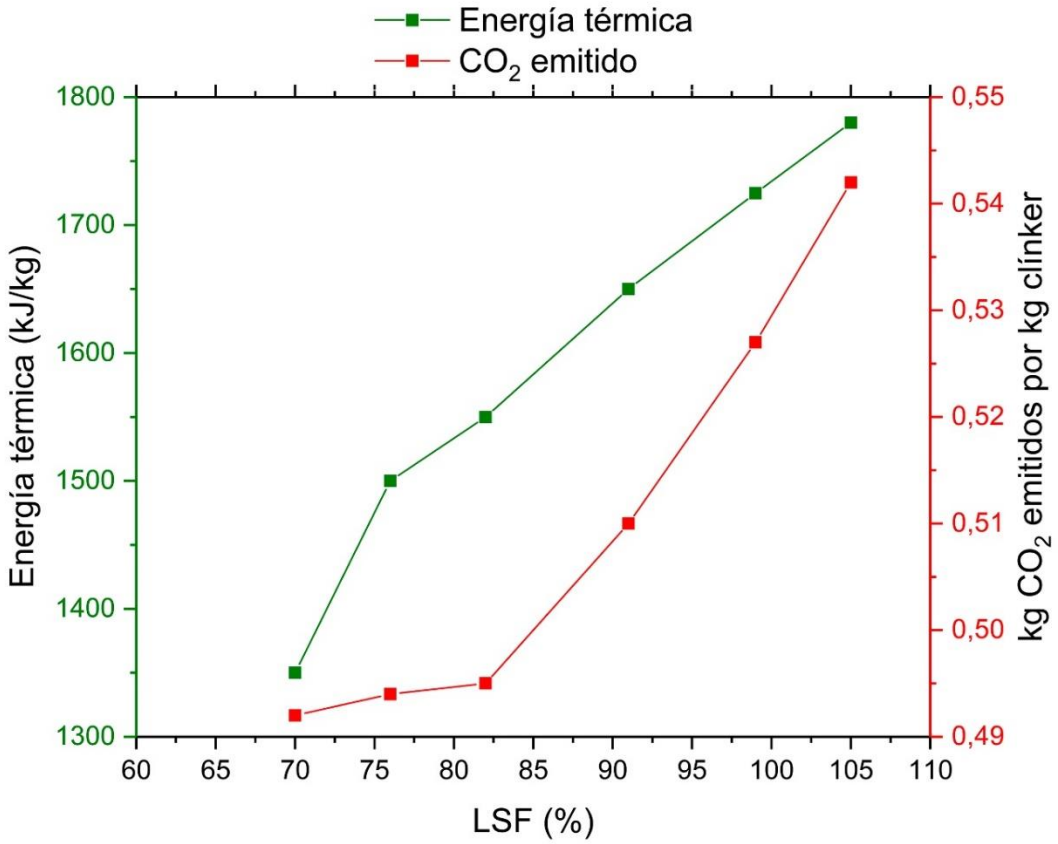


Figura 21. Efecto del índice LSF en la energía térmica requerida (línea verde) y efecto del mismo en el CO_2 emitido durante la producción de clínker.[23,120]

Por otro lado, las principales desventajas de los cementos belíticos son la mayor dificultad para la molienda frente a los CPO y la baja resistencia mecánica en las edades tempranas de curación hasta los 7 días en comparación con los CPO, debido a que el silicato dicálcico posee una cinética de hidratación más lenta frente al silicato tricálcico.[10,24,135,136] Según indican numerosos estudios, se necesita un LSF del 84% mínimo (Figura 23) para que el cemento desarrolle una buena resistencia a la compresión incluso en el periodo inicial de hidratación, con un porcentaje de alita del 15% como mínimo.[23]

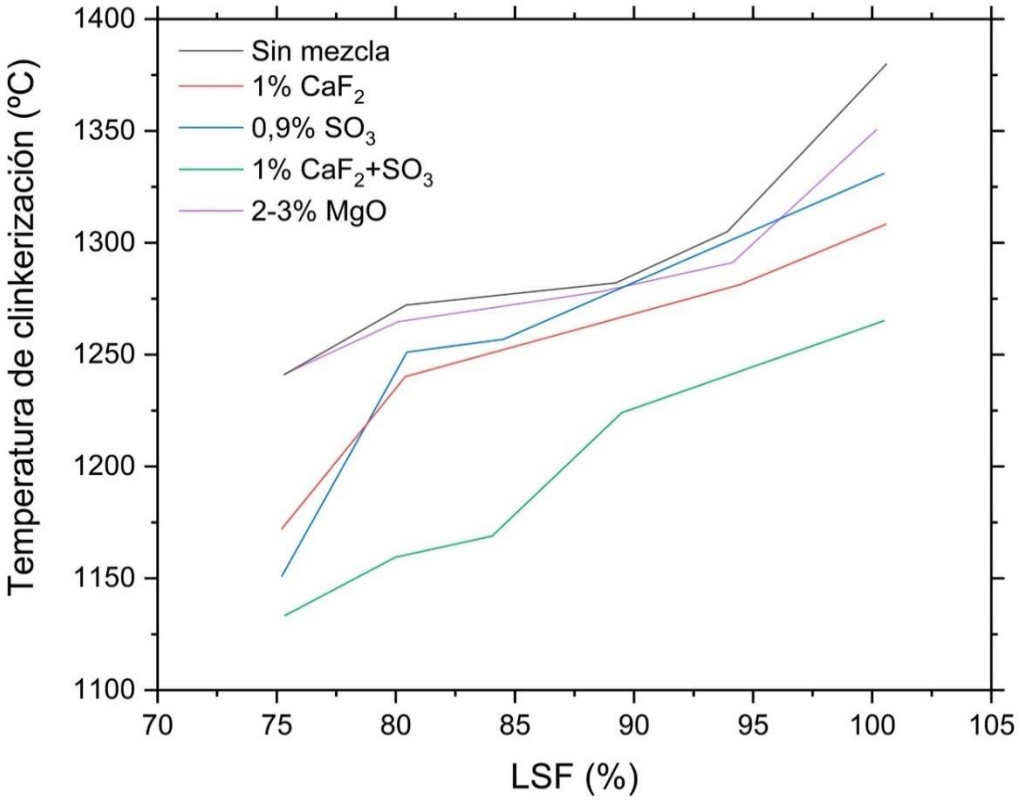


Figura 22. Efecto del índice LSF en la temperatura de clinkerización requerida.[23,126]

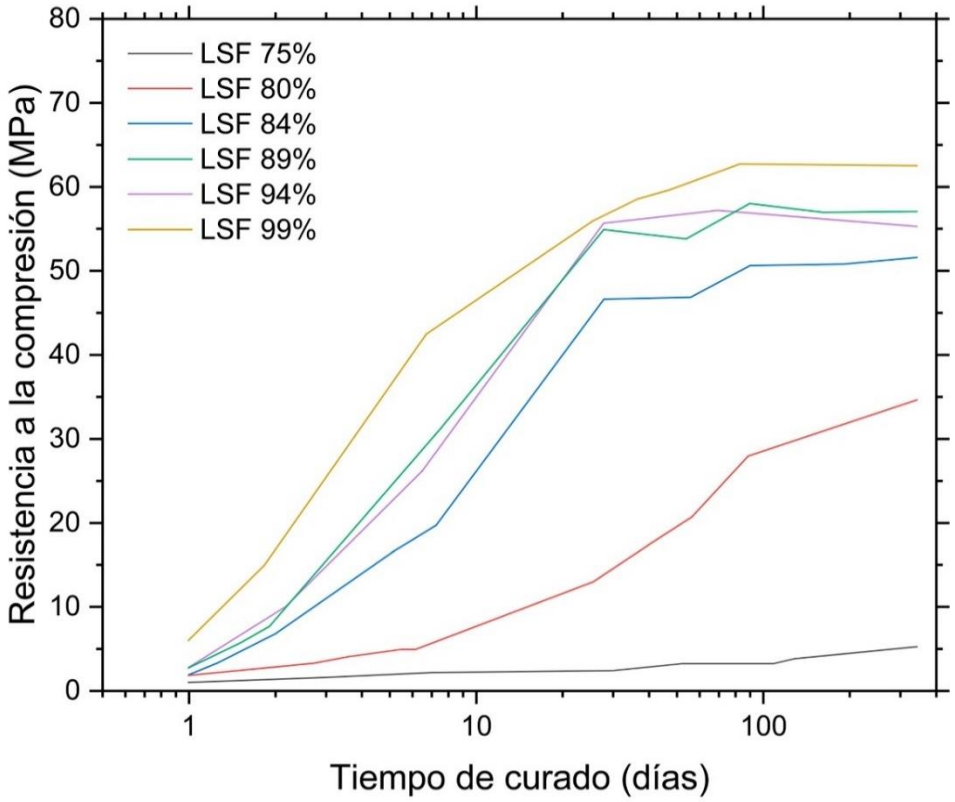


Figura 23. Efecto del índice LSF en la resistencia a la compresión.[23,126]

Esta desventaja de baja resistencia mecánica puede abordarse de diversas formas, siendo la principal de ellas la estabilización de las estructuras cristalinas de la belita en las que se han observado mejores propiedades hidráulicas. Así, tal y como se explicó anteriormente en la sección "1.1.3.1.2. Silicato dicálcico (C_2S)", la belita cristaliza en cinco estructuras principales en función de la temperatura: α, α_H', α_L', β y γ.[137] El polimorfo con las propiedades hidráulicas más altas es el α-C_2S, seguido del α_H'-C_2S y α_L'-C_2S. En el caso de β-C_2S, que es el polimorfo presente en el cemento Portland y el objetivo para esta investigación, cristaliza a temperaturas inferiores a 500 ºC y presenta buenas propiedades hidráulicas, mientras que el polimorfo que es termodinámicamente estable a temperatura ambiente y presenta bajas propiedades hidráulicas es el γ-C_2S.

La estabilización de los polimorfos de la belita deseados se puede conseguir de diferentes formas,[138] siendo una de ellas el enfriamiento muy rápido del clínker en el rango de temperaturas 700-1.350 ºC. Un cemento belítico con un LSF del 80% desarrolla resistencias mecánicas a la compresión de ~ 55 MPa a los 28 días de curado si la velocidad de enfriamiento desde 1.350 ºC a 700 ºC es de ~ 300 ºC/min, mientras que esta resistencia disminuye a ~ 15 MPa si el enfriamiento es del orden de ~ 100 ºC/min desde 1.350 ºC a 700 ºC (Figura 24).[11]

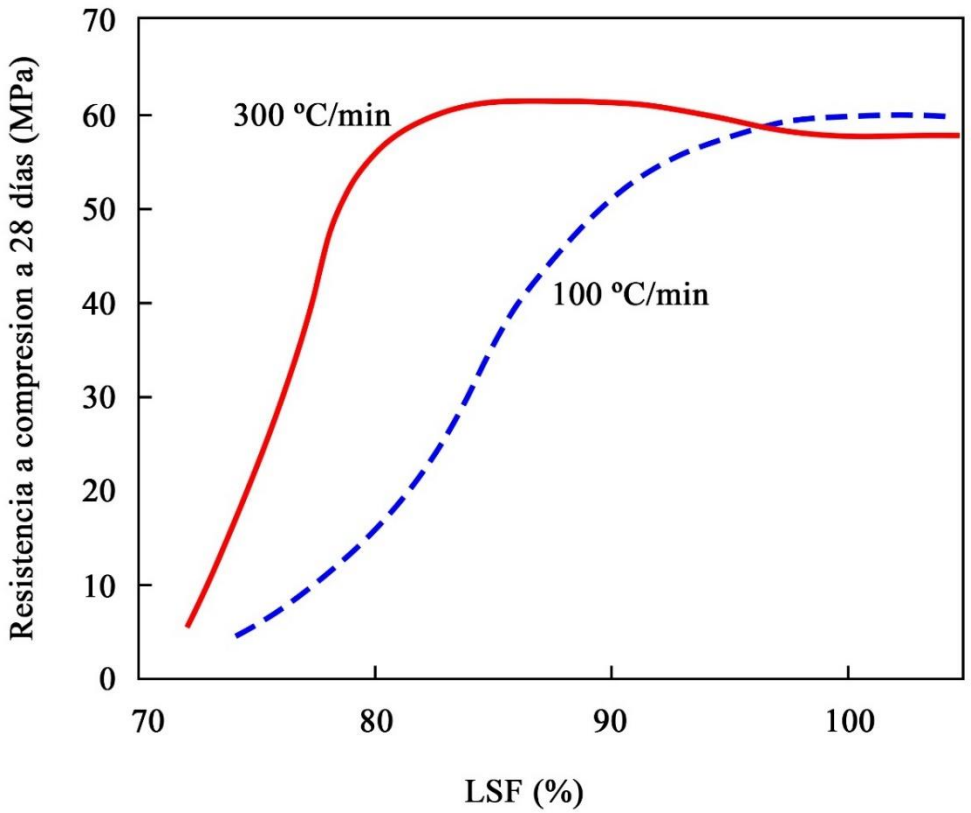


Figura 24. Relación entre el índice LSF, la velocidad de enfriamiento del clínker y el desarrollo de la resistencia a compresión a 28 días.[11]

Para conseguir el enfriamiento rápido se han estudiado varias técnicas, como son el enfriamiento con aire, con agua, con nitrógeno líquido y con tetracloruro de carbono.[139,140] De todos ellos, el método más efectivo es el enfriamiento con nitrógeno líquido, aunque presenta dificultades en su uso, seguido del enfriamiento con aire o con rotura del clínker y enfriamiento simultáneos. El enfriamiento mediante agua produce reducciones en la resistencia del cemento producido, mientras que el tetracloruro de carbono conduce al colapso de la estructura natural de las fases del clínker. Otro método alternativo para conseguir la estabilización del polimorfo deseado es la activación química mediante el uso de "estabilizadores" adecuados.[138] El polimorfo β-C_2S se estabiliza mediante la adición de B_2O_3, Na_2O, K_2O, BaO, MnO_2, Cr_2O_3, SO_3 o combinaciones de ellos. Para los polimorfos α-C_2S y α'-C_2S se utiliza MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, BaO, K_2O, P_2O_5 y Cr_2O_3.[138] Butt et al.[141] encontraron que añadiendo la cantidad de 0,5-2% en peso de SO_3 o de 0,5% en peso de P_2O_3 en el crudo de cemento se consigue la estabilización del polimorfo β-C_2S, mientras que añadiendo el 3% en peso de SO_3 o el 1,2% en peso de P_2O_3 se estabiliza el polimorfo α'-C_2S. En el caso de agregar un 5% en peso de SO_3 o de Cr_2O_3, se consigue estabilizar el polimorfo γ-C_2S.

Además de la estabilización de los polimorfos, otra forma de mejorar las bajas resistencias mecánicas iniciales de los cementos belíticos es mediante la creación de una conexión hidráulica adicional en el sistema.[10] Esto se consigue con los denominados cementos belíticos de sulfoaluminato.[10,136,142-144] Las principales fases de los clínkeres de cemento belítico de sulfoaluminato son la belita y el sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\hat{S}$) o sal de Klein [$Ca_4Al_6O_{12}SO_4$]. El sulfoaluminato de calcio se hidrata rápidamente formando etringita [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$], que contribuye al desarrollo de la resistencia temprana.[136,145] En función de la cantidad de la fase sulfoaluminato de calcio presente en el clínker, se pueden establecer dos tipos de cementos belíticos: cementos sulfobelíticos (SAB), en los que la fase predominante es la belita, o cementos de sulfoaluminato de calcio (CSAC), en los que la fase mineralógica predominante es el sulfoaluminato de calcio o sal de Klein.

Los cementos sulfobelíticos (SAB) se obtienen a temperaturas de ~ 1.200-1.250 ºC y en su producción se consiguen reducir las emisiones de CO_2 a valores hasta del 35%. Este clínker es más fácil de moler que el cemento belítico por su alta porosidad. Además, estos cementos presentan elevadas resistencias iniciales, hasta de 35 MPa a las 24 horas debido, principalmente, a la formación de etringita, y de 60 MPa a los 28 días de

hidratación por la posterior hidratación del silicato dicálcico (C_2S), así como una buena durabilidad en medios sulfáticos.

Los cementos de sulfoaluminato de calcio (CSAC) están formados por una mezcla de ~ 35-70% en peso de sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\hat{S}$), belita y fase ferrítica rica en aluminio. Tienen un fraguado rápido y bajas emisiones de CO_2, por lo que se consideran un tipo de cemento respetuoso con el medioambiente.[146-149] Además, desarrollan resistencias mecánicas a la compresión de ~ 35-55 MPa a las 24 horas y de ~ 55-70 MPa a los 28 días de hidratación.[125,143] El principal productor de este tipo de cementos es China.

El interés en I+D+i, además de reducir las emisiones de CO_2 y la energía consumida en la producción del cemento, es la de utilizar la mayor proporción posible de residuos y/o subproductos como materia prima para conseguir acercarse al concepto de Economía Circular. Como se ha indicado anteriormente, el uso de materias primas alternativas conduce a una reducción adicional de las emisiones de CO_2, ya que son una fuente de CaO que reduce la necesidad de carbonatación de $CaCO_3$. Así, diversos investigadores han estudiado el efecto de la adición de diferentes porcentajes de subproductos industriales tales como: escoria de acero de horno de arco eléctrico,[150-152] escorias de alto horno,[153-156] escorias de horno de oxígeno básico,[157,158] lodo rojo generado en el proceso Bayer de la bauxita,[159-163] escorias de aluminio,[12,164] lodos de decapado que contienen titanio,[165] residuos de la minería del cobre,[166] subproductos generados en la combustión de carbón,[161] cenizas volantes,[128,167-169] residuos de la industria cerámica,[12,82] residuos procedentes de la industria petroquímica, como el catalizador gastado del craqueo catalítico (FCC),[170,171] residuos del mármol,[12,172-176] fosfoyeso[177-181] o residuos sólidos urbanos,[182-185] entre otros.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

2

En este trabajo de investigación que constituye la Tesis Doctoral se procede a desarrollar diferentes clínkeres de cemento de baja energía, con alto contenido en silicato dicálcico, a partir de dosificaciones de materias primas y de subproductos industriales, para conseguir mejorar la circularidad en el sector de la producción de cemento y, de esta forma, favorecer una evolución hacia una industria sostenible, con mayor eficiencia y más amigable con el medioambiente. En el presente capítulo se describen tanto los materiales como los métodos utilizados para la realización de todo el trabajo de investigación planteado al inicio. Las materias primas utilizadas en esta investigación corresponden a 4 tipos de calizas, 3 tipos de arcillas, 3 tipos de subproductos industriales y yeso como regulador de fraguado de la pasta de cemento. Indicar que en la sección "2.1. Materiales" se podrá comprobar cómo existen dos procedencias de los mismos muy diferenciadas, ya que, la mayor parte de las materias primas empleadas son producidas en España (Figura 25), aunque un segundo lote procede de Grecia, como fruto de las dos estancias de investigación realizadas bajo la supervisión del Profesor Doctor D. George N. Angelopoulos en el laboratorio METLAB del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Patras (Grecia). Posteriormente, se describirán los equipos, técnicas y metodología aplicadas para el estudio de los materiales iniciales, de las distintas dosificaciones y crudos, así como de los clínkeres y cementos producidos, desde el punto de vista químico, físico, morfológico y microestructural.

2.1. Materiales.

Se han seleccionado un total de 8 materias primas y 3 subproductos industriales, los cuales provienen de diferentes zonas geográficas y en condiciones físicas muy diferentes. Tal y como se ha indicado en la sección "1.1.2. Materias primas en la industria del cemento", los principales materiales a utilizar para la fabricación del clínker, con alto contenido en silicato dicálcico (C_2S), serán ricos en su composición química en óxido de calcio (CaO) y dióxido de silicio (SiO_2), principalmente, teniendo en cuenta además la composición límite necesaria de óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido férrico (Fe_2O_3) y óxido de magnesio (MgO). Dicha composición influirá directamente en los índices de calidad del clínker, calculado mediante las Ecuaciones de Bogue modificadas (Ecuación 9-12), y en la expansividad del cemento.

De esta forma, se han seleccionado de manera inicial una serie de materias primas y de subproductos industriales teniendo en cuenta tanto la composición química inicial como la capacidad de producción de éstos, siendo en todos los casos materiales que por su versatilidad y utilización generalizada se pueden encontrar en los cinco continentes. Así, la principal fuente de CaO serán las calizas y los lodos de corte de mármol, la principal fuente de SiO_2 serán tanto las arcillas amarilla, negra y roja como el subproducto chamota, empleándose las escorias salinas de producción de aluminio secundario (PAVAL) como corrector de Al_2O_3. Finalmente, el yeso se utilizará como regulador de fraguado de la pasta de cemento.

Debe indicarse que los subproductos industriales seleccionados se depositan actualmente en vertedero, siendo el proceso de clinkerización propuesto en esta memoria de Tesis Doctoral una de las principales opciones de valorización de los mismos y de su consideración como "nutrientes tecnológicos" para incluirlos como materias primas dentro de la circularidad del proceso de producción de la industria del cemento, disminuyendo de esta forma la cantidad de materias primas tradicionales a extraer de la naturaleza y, a su vez, disminuyendo los volúmenes a depositar en vertederos, con la consiguiente mejora medioambiental de la zona y la disminución de todos los procesos contaminantes asociados a los trabajos de extracción de la minería.

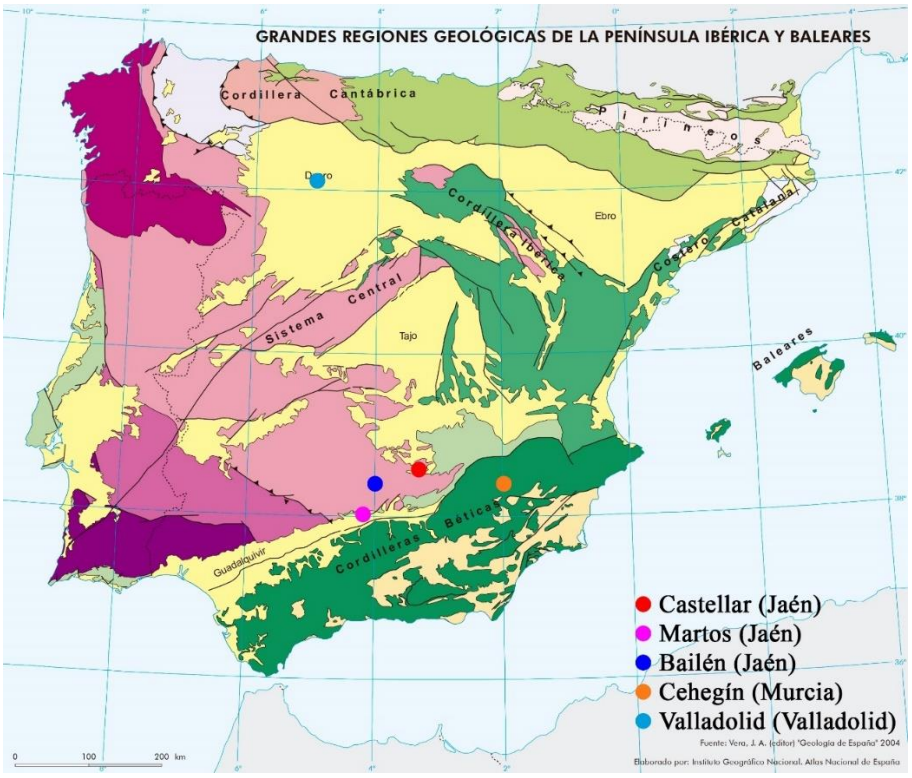


Figura 25. Mapa de la Península Ibérica y las Islas Baleares con las principales unidades geológicas y la localización de los puntos de origen de las materias primas y subproductos industriales de España.[186]

2.1.1. Materias primas.

2.1.1.1. Calizas.

Caliza tipo ANAYA: Esta caliza proviene de la zona geográfica de Jaén (España), concretamente del término municipal de Castellar (Figura 25). Desde el punto de vista geológico, la zona de explotación se encuentra ubicada en la Hoja 1:50.000 denominada "Beas de Segura" y se localiza en el límite de dos grandes unidades geológicas: El Macizo Ibérico y la Cordillera Bética, encontrándose además el ápice nororiental de la cuenca del Guadalquivir.[187] La caliza es suministrada por la sociedad mercantil ÁRIDOS ANAYA, S.L. Dicha compañía es la titular en la zona de dos derechos mineros para la extracción de la caliza, concretamente la Autorización de Explotación del Recurso Minero de la Sección A) Nº 62403, denominado "ANAYA", y la Concesión Directa de Explotación del Recurso Minero de la Sección C) Nº 16155, denominado "CASTELLAR ANAYA"[188] (Figura 27.a). Además, esta compañía es titular de una planta de tratamiento de áridos (Figura 27.c).

Los trabajos de extracción se realizan en explotaciones a cielo abierto mediante voladura con explosivos en bancos de aproximadamente 15-17 metros de potencia, si bien esta altura depende del terreno en cada zona de la explotación minera. En este caso se utilizan explosivos tipo A (dinamitas) (Figura 26.e) para la carga de fondo y explosivos tipo B (nafos) (Figura 26.a) para la carga de columna, así como cordón detonante (Figura 26.f) para asegurar la correcta detonación de toda la columna de explosivo, detonadores (Figura 26.b) para la correcta inicialización de la detonación y conectores (Figura 26.c) para la conexión de todos los barrenos en la secuencia correcta.

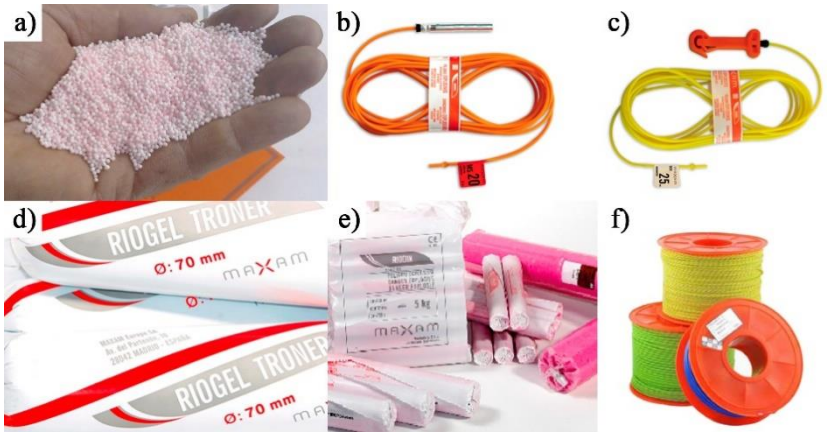


Figura 26. Tipos de explosivos y accesorios utilizados para extracción de minerales y rocas mediante voladura. a) Explosivo tipo B (nafos), b) Detonador, c) Conector, d) Explosivo tipo E (hidrogeles y emulsiones), e) Explosivo tipo A (dinamitas) y f) Cordones detonantes.[189,190]

Una vez finalizada la voladura, los fragmentos procedentes del frente de explotación se cargan mediante pala cargadora frontal o retroexcavadora (Figura 27.b) en camiones o dumper, los cuales trasladan el material a la planta de tratamiento de áridos anexa, en la cual se adecúan la granulometría y las características de la caliza mediante trituradoras de mandíbulas, molinos y cribadoras. Finalmente, se obtienen del proceso mecánico diferentes granulometrías que corresponden a los diferentes tamaños y características de caliza que la empresa ÁRIDOS ANAYA, S.L. comercializa para realizar trabajos de obra de construcción y obra civil.

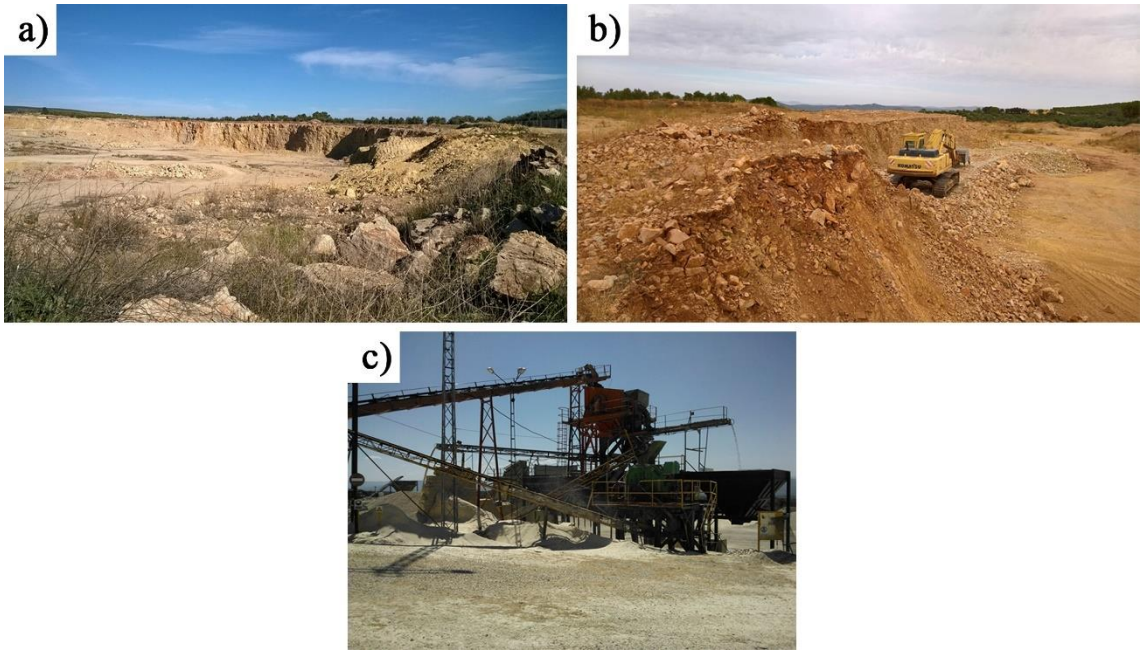


Figura 27. a) Frentes de explotación RSC) CASTELLAR ANAYA, b) Proceso de carga mediante retroexcavadora y c) Planta de tratamiento de áridos ÁRIDOS ANAYA, S.L.

Caliza SANTO NICASIO 1 y 2: Esta caliza proviene de la zona geográfica de Jaén (España), concretamente del término municipal de Martos (Figura 25). Desde el punto de vista geológico, la zona de explotación se encuentra ubicada en la Hoja 1:50.000 denominada "Martos" y se localiza en el sector septentrional de las Cordilleras Béticas, en el límite de las Zonas Externas con la Depresión de Guadalquivir.[191] La caliza es suministrada por la sociedad mercantil ÁRIDOS SANTO NICASIO, S.L. Dicha compañía es la titular, en la zona Sur de la Cañada Real de San Nicasio, de un derecho minero para la extracción de la caliza, concretamente la Concesión Directa de Explotación del Recurso Minero de la Sección C) Nº 16010, denominado "SANTO NICASIO"[188] (Figura 28). Además, es titular de una planta de tratamiento de áridos.

Los trabajos de extracción se realizan en explotaciones a cielo abierto mediante voladura con explosivos en bancos de 20 metros de potencia, aproximadamente, si bien esta altura depende del terreno en cada zona de la explotación minera. En este caso se utilizan explosivos tipo A (dinamitas) (Figura 26.e) para la carga de fondo y explosivos tipo B (nafos) (Figura 26.a) para la carga de columna, así como cordón detonante (Figura 26.f) para asegurar la correcta detonación de toda la columna de explosivo, detonadores (Figura 26.b) para la correcta inicialización de la detonación y conectores (Figura 26.c) para la conexión de todos los barrenos en la secuencia correcta.



Figura 28. Imagen satélite RSC) SANTO NICASIO.[192]

Caliza TITAN: Esta caliza proviene de la zona geográfica de Patras (Grecia) (Figura 29). La caliza es suministrada por la sociedad mercantil TITAN GREECE. Dicha empresa, fundada en 1902, se dedica a la producción internacional de cemento y materiales de construcción. Actualmente TITAN GREECE opera 3 plantas de cemento, una planta de molienda de clínker y una planta de mortero seco, así como 4 terminales de distribución, 26 canteras y 27 plantas de hormigón premezclado.[193] Los trabajos de extracción de la caliza se realizan en explotaciones a cielo abierto mediante voladura con explosivos.

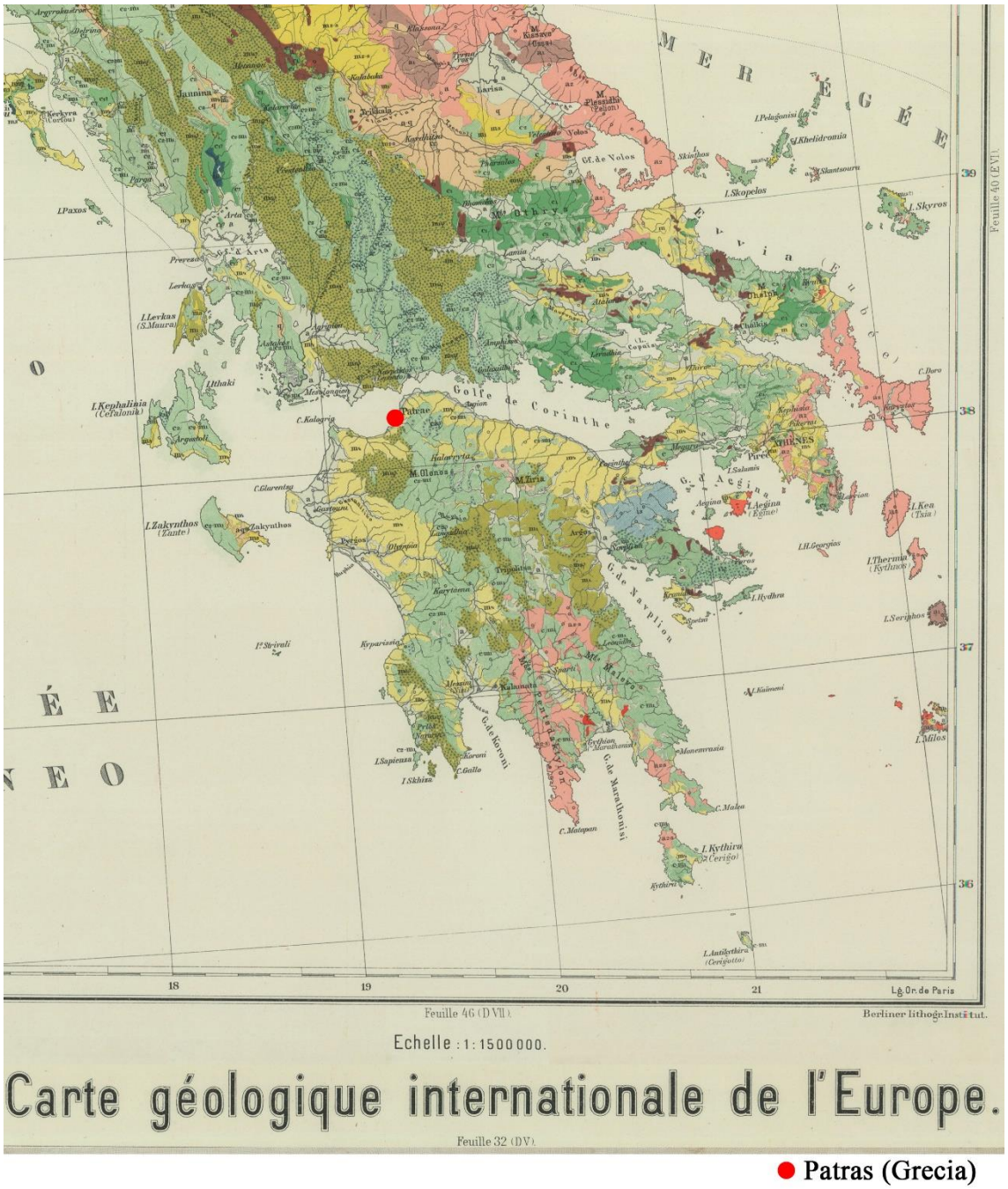


Figura 29. Fragmento de CARTE GÉOLOGIQUE INTERNATIONALE DE L'EUROPE. FEUILLE 39 (D VI) a escala 1:1.500.000 con la localización de los puntos de origen de las materias primas de Grecia.[194]

2.1.1.2. Arcillas.

Las tres arcillas utilizadas en esta investigación, denominadas arcilla amarilla, arcilla negra y arcilla roja, provienen de la zona geográfica de Jaén (España), concretamente del término municipal de Bailén (Figura 25). Desde el punto de vista geológico, la zona de localización de estas arcillas se encuentra ubicada en la Hoja 1:50.000 denominada “Linares” y se sitúa sobre el territorio donde enlazan

geográficamente dos de las unidades morfológicas de rango principal donde puede dividirse la Península: Meseta Ibérica y Depresión del Guadalquivir.[195] Las arcillas son suministradas por la sociedad mercantil ARCILLAS BAILÉN, S.L. Dicha empresa es la titular de tres derechos mineros para la extracción de arcilla (Figura 30), concretamente la Autorización de Explotación del Recurso Minero de la Sección A) Nº 61078, denominado "CARABLANCA", la Concesión Derivada de Explotación del Recurso Minero de la Sección C) Nº 16065, denominado "SAN JOSÉ FR.5ª" y la Concesión Derivada de Explotación del Recurso Minero de la Sección C) Nº 16016, denominado "LA ESPERANZA CUBANA".[188]

Los trabajos de extracción se realizan en explotaciones a cielo abierto mediante medios mecánicos (retroexcavadora o buldócer).

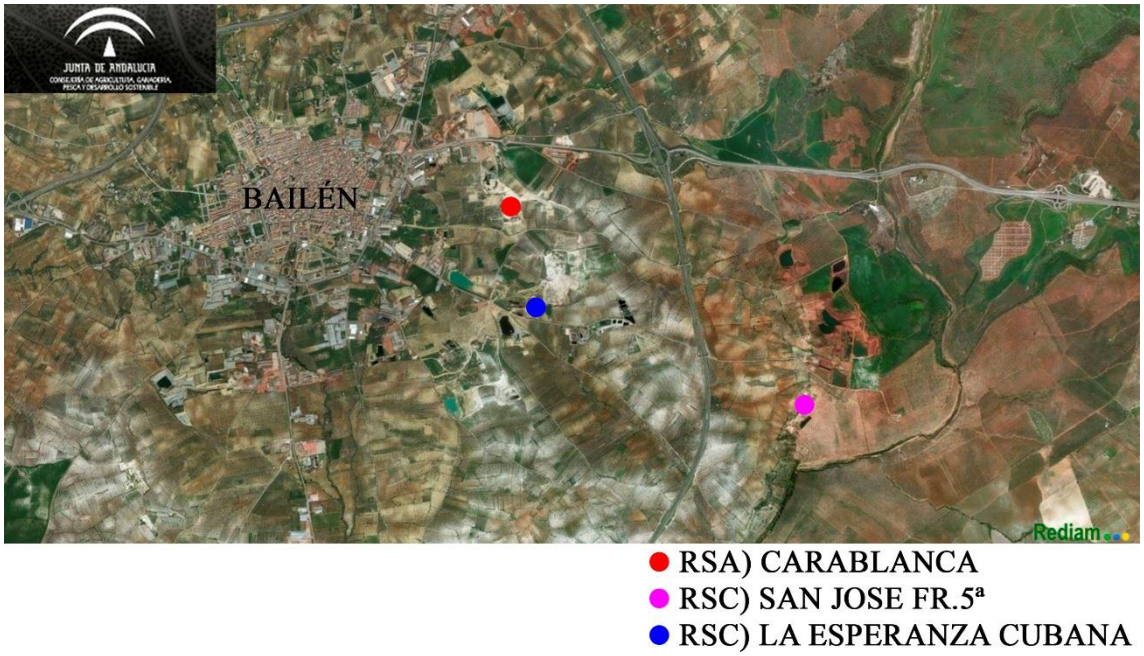


Figura 30. Imagen satélite de la situación de los Derechos Mineros de la mercantil ARCILLAS BAILEN, S.L.[192]

2.1.2. Subproductos industriales.

Los subproductos industriales que se han utilizado en la presente investigación son:

2.1.2.1. Chamota.

La chamota, como se ha indicado anteriormente en la sección "1.2.1. La industria de fabricación de cerámica de construcción", se obtiene con la molienda o triturado de

fragmentos de materiales cerámicos cocidos (tratados a alta temperatura) de forma defectuosa, ya sea porque el horno no ha alcanzado la temperatura necesaria en el proceso de sinterización, porque el material ha estado menos tiempo del necesario en el horno para su sinterización o por la aparición de grietas, defectos, etc. en el proceso de fabricación. En este caso, las piezas cerámicas defectuosas han sido proporcionadas por la sociedad mercantil LADRILLOS BAILÉN, S.A., ubicada en el municipio de Bailén (Jaén) (Figura 25), tal y como se generaron en la industria, es decir, sin ningún proceso de trituración o de molienda aplicado.

2.1.2.2. Lodos de corte y pulido de mármol.

Los lodos de corte y pulido de mármol provienen de la zona geográfica de Murcia (España), concretamente del término municipal de Cehegín (Figura 25). Desde el punto de vista geológico, la zona de estudio se encuentra ubicada en la Hoja 1:50.000 denominada “Cehegín” y se localiza fundamentalmente dentro de la zona Subbética.[196] Para la extracción de los bloques de mármol de los que proceden los lodos a estudiar, se utilizan fundamentalmente procesos de arranque mediante corte con rozadora de cable (hilo diamantado),[197] lo cual genera sólidos de tamaño de grano inferior a 0,15 mm. Igualmente, se han utilizado lodos procedentes de los procesos de corte de bloques de mármol mediante telares o cortabloques, así como del proceso de pulido de las tablas de mármol.

2.1.2.3. Escoria salina de producción de aluminio secundario.

La escoria salina de producción de aluminio secundario, también denominado PAVAL, procede de la fábrica que la sociedad mercantil BEFESA MEDIO AMBIENTE, S.L., posee en Valladolid (España) (Figura 25). Esta empresa ofrece servicios especializados en el reciclaje de polvos de acero, escorias salinas y residuos de aluminio.[198] Como se ha indicado anteriormente, el PAVAL posee un contenido en óxido de aluminio (Al_2O_3) cercano al 70%, por lo que se utilizará como corrector de este óxido en los clínkeres obtenidos a base de subproductos industriales. BEFESA MEDIO AMBIENTE, S.L., es una de las principales empresas que se dedican a la valorización de escorias salinas en Europa, siendo además el único suministrador de este subproducto como materia prima a la industria cementera española.[89] Actualmente BEFESA MEDIO AMBIENTE, S.L., posee 4 plantas en activo (Valladolid, en España, Withchuch, en

Reino Unido, así como Dortmund y Hannover en Alemania) y posee la capacidad de gestión de, aproximadamente, 600.000 toneladas/año de residuos de la industria del aluminio.

2.2. Recepción y acondicionamiento de materiales.

Caliza ANAYA (Figura 31a)**:** Es recepcionada directamente en la explotación minera, seleccionándola de la zona de acopios preparados para la venta. Dentro de la catalogación que la propia empresa tiene para este producto, se identifica como "Arrocillo o gravilla", siendo una grava que ha sido obtenida mediante triturado en la planta de tratamiento y a la cual no se le ha realizado proceso de lavado. La fracción granulométrica de la caliza obtenida se encuentra entre 4-6 mm.

Caliza SANTO NICASIO 1 (Figura 31b)**:** Es recepcionada directamente en la explotación minera, seleccionándola de la zona de acopios de la planta de tratamiento. Dentro de la catalogación que la propia empresa tiene para este producto, se identifica como "Arena de hormigón", siendo una grava que ha sido obtenida mediante triturado en la planta de tratamiento y a la cual no se le ha realizado proceso de lavado. La fracción granulométrica de la caliza obtenida se encuentra entre 0-5 mm.

Caliza SANTO NICASIO 2 (Figura 31c)**:** Es recepcionada directamente en la explotación minera, seleccionándola de la zona de acopios de la planta de tratamiento. Dentro de la catalogación que la propia empresa tiene para este producto, se identifica como "Arena de hormigón", siendo una grava que ha sido obtenida mediante triturado en la planta de tratamiento y a la cual no se le ha realizado proceso de lavado. La fracción granulométrica de la caliza obtenida se encuentra entre 0-5 mm. Posteriormente en el laboratorio se realiza un cribado de la caliza con tamiz de 2,8 mm de luz (equivalencia a tamiz Nº 7 ASTM), seleccionando el material que se mantiene retenido en el tamiz como caliza SANTO NICASIO 2. Este tamizado se realiza para caracterizar ambas fracciones granulométricas de la "Arena de hormigón" (SANTO NICASIO 1 y SANTO NICASIO 2) y así identificar cuál es la mejor opción para su uso en las diferentes dosificaciones futuras de clínker.

Caliza TITAN (Figura 31d)**:** Es recepcionada en los laboratorios que la sociedad mercantil TITAN GREECE posee en Patras (Grecia), como parte del acopio de material

que la propia empresa utiliza en la fabricación de clínker de cemento Portland Ordinario (CPO). La fracción granulométrica de la caliza se encuentra entre 0-50 mm.



Figura 31. Muestras de caliza a) Caliza ANAYA, b) Caliza SANTO NICASIO 1, c) Caliza SANTO NICASIO 2 y d) Caliza TITAN.

Arcilla amarilla (Figura 32a)**:** Es recepcionada directamente en los acopios de la sociedad mercantil ARCILLAS BAILÉN, S.L. Su granulometría es muy heterogénea, ya que no ha sido sometida a un proceso de cribado previo.

Arcilla negra (Figura 32b)**:** Al igual que la arcilla amarilla, se obtiene directamente de los acopios de la sociedad mercantil ARCILLAS BAILÉN, S.L., con una granulometría muy heterogénea al no haber sido sometida a un proceso de cribado previo.

Arcilla roja (Figura 32c)**:** Al igual que las arcillas amarilla y negra, se obtiene de los acopios de la sociedad mercantil ARCILLAS BAILÉN, S.L. y posee una granulometría muy heterogénea, ya que no ha sido sometida a un proceso de cribado previo.

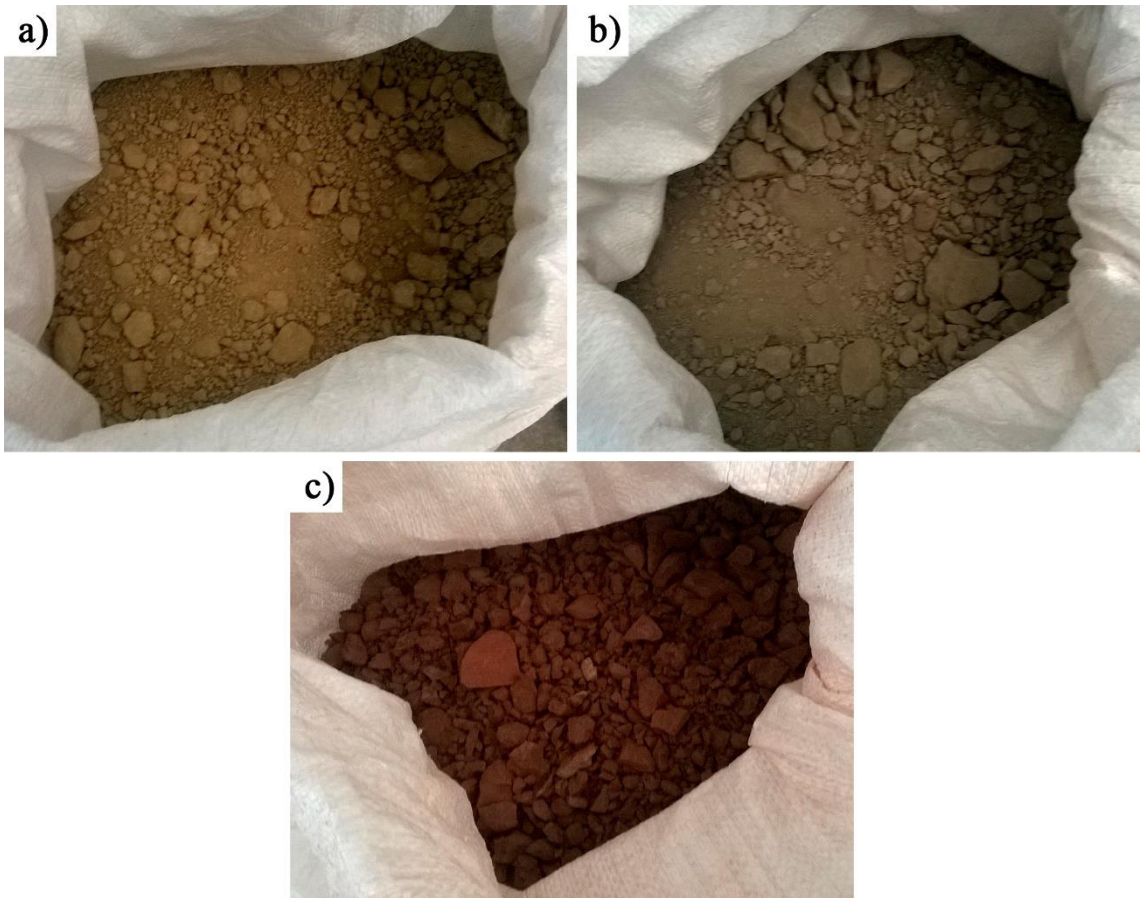


Figura 32. Muestras de arcilla de ARCILLAS BAILEN, S.L. a) Arcilla amarilla, b) Arcilla negra y c) Arcilla roja.

Chamota (Figura 33)**:** Son recepcionadas en las instalaciones de la sociedad mercantil LADRILLOS BAILÉN, S.A. una serie de piezas cerámicas con defectos de cocción (fisuras y cuerpos negros), cuyas características no han superado los controles de calidad para su venta como elementos de construcción. Una vez en el laboratorio, las piezas cerámicas se someten a un primer proceso de triturado con trituradora de mandíbulas para conseguir, de esta forma, una granulometría más homogénea.

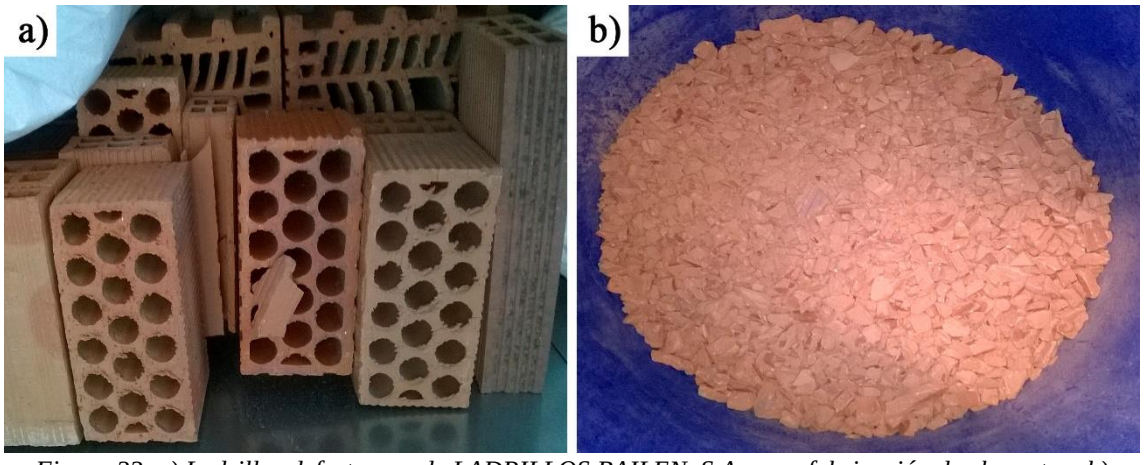


Figura 33. a) Ladrillos defectuosos de LADRILLOS BAILEN, S.A. para fabricación de chamota y b) Ladrillos defectuosos tras proceso en trituradora de mandíbulas.

Lodos de corte y pulido de mármol (Figura 34)**:** Los lodos secos son recepcionados directamente en el laboratorio tras un proceso de envío por paquetería desde el vertedero de Cehegín (Murcia), teniendo inicialmente un aspecto muy heterogéneo de agregados compactos, originado por el proceso de secado en origen.



Figura 34. Lodos de corte y pulido de mármol de Cehegín (Murcia).

Escoria salina de producción de aluminio secundario (Figura 35)**:** Las escorias o PAVAL son recepcionadas directamente en el laboratorio tras su envío desde la planta que la sociedad mercantil BEFESA MEDIO AMBIENTE, S.L. posee en Valladolid (España). Su aspecto es muy homogéneo y de granulometría fina, con algunos agregados más compactos.



Figura 35. Escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL.

Yeso (Figura 36)**:** Es recepcionado en el laboratorio METLAB de la Universidad de Patras (Grecia). Su granulometría es heterogénea.

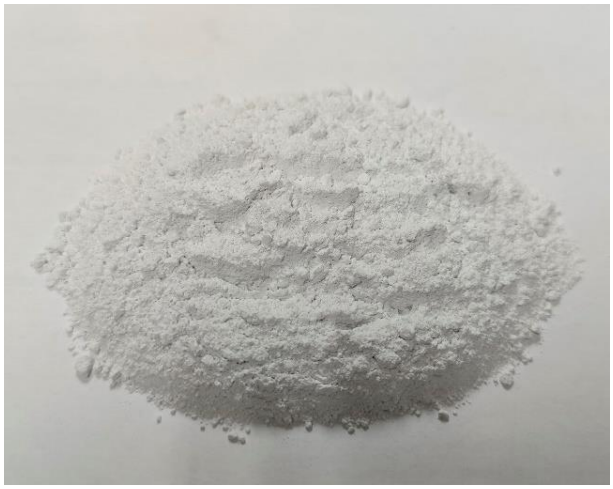


Figura 36. Yeso (Grecia).

La nomenclatura seguida para las materias primas y los subproductos industriales se indica en la Tabla 11.

Tabla 11. Nomenclatura de las materias primas y de los subproductos industriales.

Material	Nomenclatura
Caliza ANAYA	C_A
Caliza SANTO NICASIO 1	C_SN_1
Caliza SANTO NICASIO 2	C_SN_2
Caliza TITAN	C_T
Arcilla amarilla	A_A
Arcilla negra	A_N
Arcilla roja	A_R
Chamota	CHM
Lodos de corte y pulido de mármol	MRM
Escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL	PVL
Yeso	Y

Una vez recepcionadas las materias primas, estas son depositadas en diferentes bidones herméticos de plástico identificados con el nombre del subproducto y la fecha de recepción, con el fin de poseer una trazabilidad completa de los materiales y de evitar la contaminación de los mismos (Figura 37.a).

El primer paso a realizar en el laboratorio con todas las materias primas, exceptuando el yeso, es un control de humedad, ya que las condiciones de almacenamiento de los materiales en su lugar de procedencia son muy diferentes y, por

consiguiente, el contenido de humedad es muy heterogéneo. Para ello se utilizan diferentes frascos de cristal identificados (Figura 37.b), previamente lavados con agua destilada y secados, los cuales se llenan de material y se tapan para evitar que las muestras se contaminen entre sí, sin cerrarlos de forma hermética para evitar que la humedad no pueda salir del mismo.

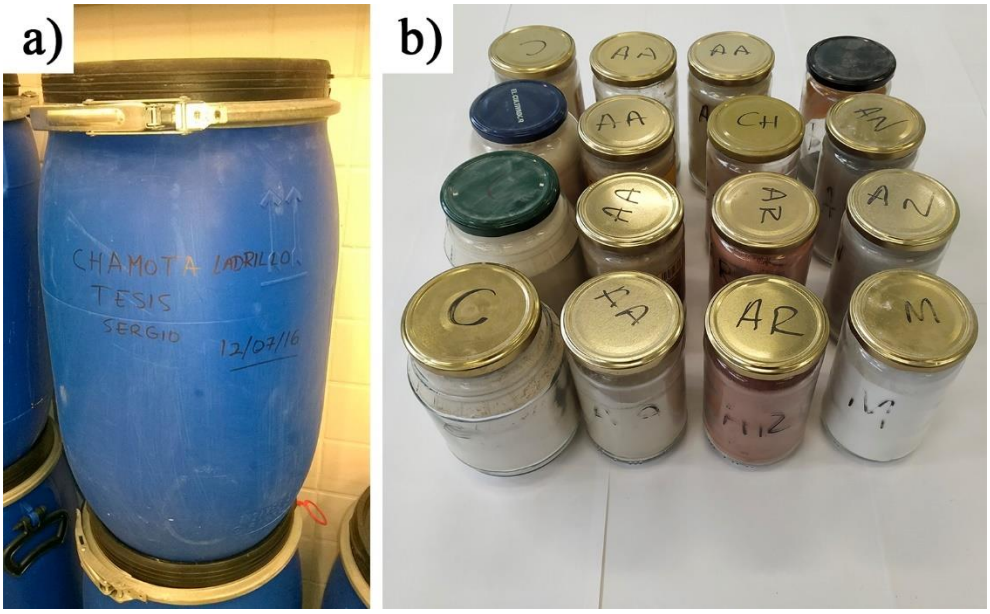


Figura 37. a) Bidón hermético subproducto chamota (12/07/2016) y b) Materiales preparados para secado en estufa.

Se ha realizado el cálculo del porcentaje de humedad, por triplicado, con una cantidad de material considerable para obtener un resultado representativo de toda la muestra. De esta forma, los frascos con una cantidad de material conocido (m_i), exceptuando el yeso como ya se ha indicado, se pesan con una balanza analítica y se introducen en una estufa de laboratorio a 105 ºC durante 24 horas. Al pasar las 24 horas se vuelven a pesar dichos frascos llenos de material (m_f), repitiendo este proceso hasta valor constante entre dos pesadas, para determinar el porcentaje de humedad, según la fórmula:

$$\%\ Humedad = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad \text{(Ecuación 8)}$$

El contenido en humedad se puede observar en la Tabla 12, si bien este valor dependerá en gran medida de la época del año en la que se recepcionan los materiales, interfiriendo la humedad del ambiente y la humedad provocada por lluvias en las zonas de acopios, sobre todo de las explotaciones mineras.

Tabla 12. Porcentaje de humedad de los materiales tras su recepción en el laboratorio.

Material	% Humedad (en peso)
C_A	14,5 ± 1,90
C_SN_1	21,7 ± 3,51
C_SN_2	19,3 ± 1,97
C_T	13,1 ± 0,93
A_A	25,3 ± 1,76
A_N	24,7 ± 0,92
A_R	25,4 ± 0,98
CHM	7,1 ± 0,93
MRM	13,3 ± 2,20
PVL	14,6 ± 1,08

Una vez determinado el contenido de humedad de los materiales, se procede a realizar el mismo proceso de secado con todo el volumen de material recepcionado para facilitar, de esta forma, los posteriores trabajos de molienda del material y tamizado.

En el momento que todo el material ha sido sometido al proceso inicial de secado en estufa a 105 ºC, comienza la etapa de molienda. Indicar que todos los materiales se encuentran con la misma granulometría con la que han sido recepcionados en el laboratorio, exceptuando las arcillas y el subproducto chamota, a los cuales se le ha realizado previamente un proceso de trituración en trituradora de mandíbulas WEDAG ESPAÑOLA, S.A., serie 1 (Figura 38), en los laboratorios de los servicios técnicos la Universidad de Jaén, concretamente en el laboratorio de menas del Campus Científico Tecnológico de Linares.

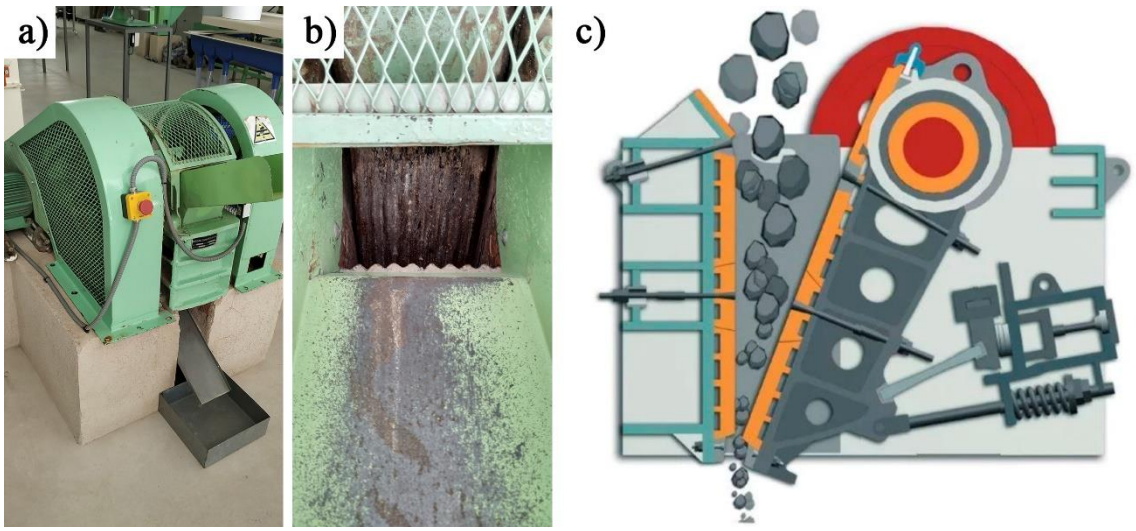


Figura 38. a) Trituradora de mandíbulas del laboratorio de menas del Campus Científico Tecnológico de Linares (Universidad de Jaén), b) Detalle de la abertura de entrada y de la garganta de la trituradora de mandíbulas y c) Distribución del material entrando por la abertura de entrada y pasando entre la mandíbula fija y la mandíbula móvil hasta la garganta y su posterior salida por la abertura de cierre.

Una vez reducido el tamaño de partícula de las arcillas y chamota, con el fin de conseguir un material con granulometría homogénea, se trituran todas las materias primas y los subproductos industriales utilizando un molino planetario de bolas Retsch PM 100 con recipiente y bolas de acero templado (Figura 39.a). En el caso de la caliza TITAN y del yeso, las materias primas son trituradas utilizando un molino de discos vibratorio con recipiente y discos de acero templado (Figura 40), ya que este proceso se realiza en el laboratorio METLAB de la Universidad de Patras (Grecia).

En el proceso de triturado con molino planetario de bolas, se ajustan una serie de parámetros del equipo según las características técnicas de la maquinaria,[199] en función de las características del material, que ayudan a realizar el trabajo de la forma correcta (duración en minutos de la molienda, velocidad en rpm, intervalo para el cambio del sentido de giro, duración del proceso de cambio del sentido de giro, masa del material). Este tipo de molino de bolas ofrece la ventaja de que permite obtener granulometrías muy finas en tiempo muy cortos, utilizando los principios de impacto y fricción para la molienda. El tamaño máximo de granulometría inicial que soporta este tipo de molino es de 10 mm, por lo que, como se ha indicado anteriormente, es necesario en algunos de los materiales utilizar previamente una trituradora de mandíbulas para disminuir el tamaño de partícula. En el molino planetario de bolas, el recipiente (Figura 39.b) se encuentra ubicado de forma excéntrica sobre la rueda principal, la cual gira en sentido contrario al recipiente de molienda con una relación de velocidad de 1:-2.[199] Además, se utiliza un contrapeso (Figura 39.c) que permite balancear el recipiente de molienda, pudiendo deslizar radialmente este contrapeso según las necesidades de balanceo del centro de gravedad. Esto favorece que no se produzcan bamboleos fuertes en la maquinaria y, por tanto, disminuir las vibraciones del sistema.

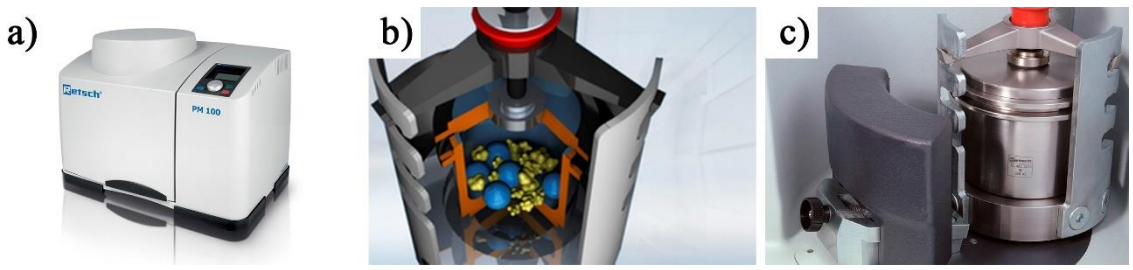


Figura 39. a) Molino planetario de bolas Retsch PM 100, b) Distribución del material y bolas de acero en el proceso de trituración y c) Recipiente de molienda con contrapeso ajustable.[199]

Los parámetros establecidos para el proceso de triturado con molino planetario de bolas se muestran en la Tabla 13. Indicar que en todas las tandas se utilizan 300 gramos de peso de muestra.

Tabla 13. Parámetros para triturado en molino planetario de bolas.

Material	Duración (min)	Velocidad (rpm)	Intervalo cambio sentido (min)	Duración cambio de sentido (s)	Peso recipiente + bolas (g)
C_A	5	350	1	2	5.000
C_SN_1	5	350	1	2	5.000
C_SN_2	5	350	1	2	5.000
A_A	3	350	1	2	5.000
A_N	3	350	1	2	5.000
A_R	3	350	1	2	5.000
CHM	4	350	1	2	5.000
MRM	3	350	1	2	5.000
PVL	2	350	1	2	5.000

Se puede comprobar cómo el tiempo de molienda para las escorias de producción de aluminio secundario o PAVAL es el más corto de todos los materiales, lo cual se debe a que el PAVAL posee de origen una granulometría muy fina, entre 50-60 micras (μm),[89] pero por las condiciones de almacenamiento y por la humedad que posee, aparecen una serie de aglomerados que es necesario separar. De esta forma, esos dos minutos de molienda se enfocan a separar los aglomerados producidos por la humedad y no para disminuir el tamaño de partícula.

Como se ha indicado anteriormente, en el caso de los materiales con origen en Grecia, como son la caliza TITAN y el yeso, el procedimiento de trituración se realiza mediante un molino de discos vibratorio (Figura 40.a). Este tipo de molino posee la característica, al igual que el molino planetario de bolas, de obtener granulometrías muy finas en tiempos muy cortos, utilizando los principios de presión y fricción para la molienda. Por tanto, la principal diferencia entre los dos molinos es que, aunque los dos utilizan el principio de fricción para la trituración de las muestras, en el caso del molino planetario de bolas se complementa con trabajo de impacto, mientras que en el molino de discos vibrantes lo hace con trabajo de presión. Según la separación de los discos, el tamaño máximo de granulometría inicial que soporta este tipo de molino es de 15 mm. Este molino utiliza como herramientas de molienda un recipiente, el cual se cierra en la parte superior mediante presión de un brazo ajustable (Figura 40.b), con un cilindro central macizo y con un disco en su interior de diferente diámetro, siendo todas las

herramientas fabricadas en acero templado (Figura 40.c). Aunque en este paso se ha utilizado para triturar materiales, en posteriores trabajos se utilizará este mismo dispositivo para realizar parte del proceso de mezclado de los crudos.

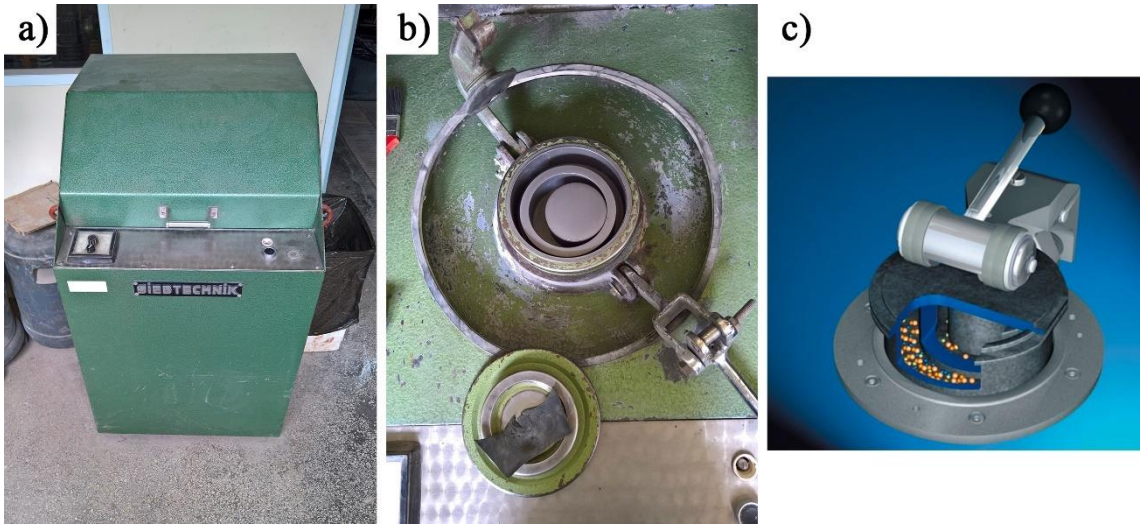


Figura 40. a) Aspecto exterior del molino de discos vibratorio con carcasa aislante de ruido, b) Disposición del cilindro central macizo y del disco en el interior del recipiente y c) Distribución del material, del cilindro central macizo y del disco en el proceso de trituración.[200]

En el caso de los materiales triturados mediante molino de discos vibratorio, esta operación se ha realizado dividiendo el material en tandas de 200 gramos cada una.

Una vez que todo el material se ha triturado, se procede a su tamizado para obtener un tamaño de partícula homogéneo que permita que todas las reacciones del proceso de clinkerización se realicen de forma correcta, ya que el control del tamaño de partícula influye en las características físicas y mecánicas del producto final.[201] En esta investigación se tamiza todo el material a un tamaño de partícula igual o inferior a 100 μm. El material que no posee un tamaño de partícula igual o inferior a 100 μm, y que, por tanto, no pasa por el tamiz, vuelve al proceso de triturado, repitiendo este proceso de molienda hasta que el rechazo del tamiz sea inferior al 5% en peso de toda la muestra, eliminando de esta forma el posible falseo de los datos por dejar fuera de la mezcla posterior minerales con una dureza mayor y garantizar también un mejor grado de homogenización del material. Se ha utilizado una tamizadora analítica OASS203 de la marca Ortoalresa (Figura 41), la cual cumple la norma ISO 9001 para equipos de medición y control, lo cual permite la obtención de resultados reproducibles. Posee una capacidad de hasta 6 kilos de muestra, con tamizado que puede ser tanto en vía húmeda como en vía seca. El movimiento que se realiza para el tamizado es tridimensional y el proceso es controlado por microprocesador.[202] Los tamices utilizados para el proceso

son tamices de malla metálica, de acero inoxidable, de diámetro de 200 x 50 mm, AISI 304 para el bastidor y AISI 316 para las mallas, con junta de estanqueidad.[202]

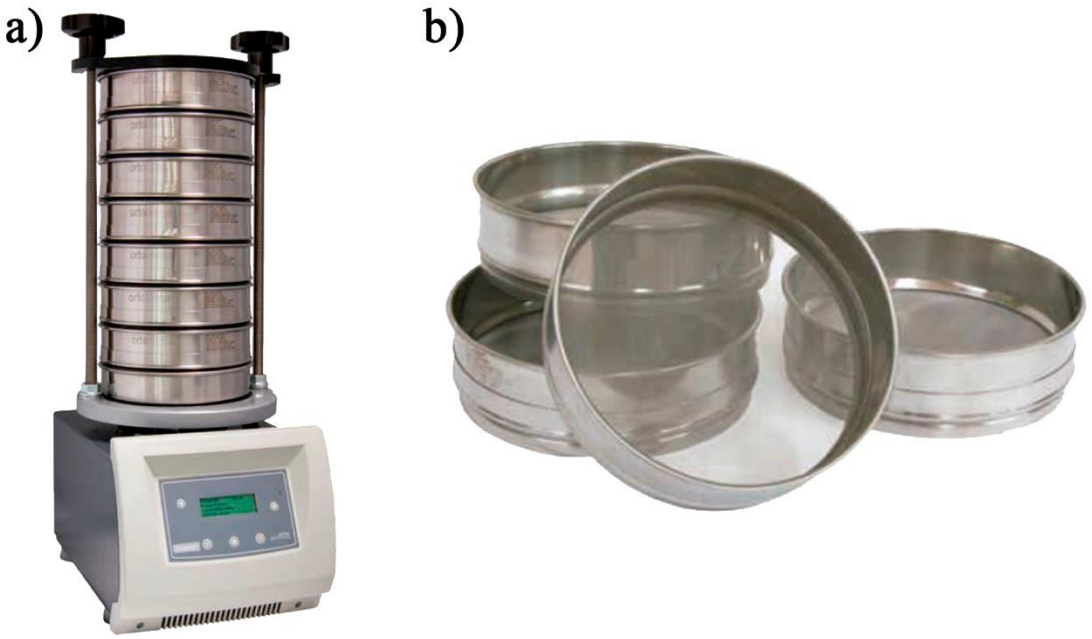


Figura 41. a) Tamizadora analítica OASS203 de la marca Ortoalresa y b) Tamices de malla metálica utilizados.[202]

Una vez que los materiales han sido tamizados, se vuelven a almacenar en bidones herméticos, procediendo a secar, a 105 ºC durante 24 horas, el material ya tamizado en frascos de cristal (Figura 37.b) en función de las necesidades futuras.

2.3. Diseño de crudos. Ecuaciones de Bogue e índices de calidad.

El crudo de cemento es una mezcla artificial de materiales, la cual se encuentra convenientemente dosificada y que, tras un proceso de molienda y tratamiento térmico, origina el clínker de cemento.[203] En esta investigación se estudia el efecto de la adición de diferentes subproductos industriales y la sustitución total o parcial de las materias primas en los crudos para la producción de cementos de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico (C_2S). Tal y como se ha indicado anteriormente, la principal diferencia que existe en el diseño de los CPO y los cementos con alto contenido en C_2S, es la proporción de los silicatos tricálcico (C_3S) y dicálcico (C_2S) en el clínker de cemento. Esto a su vez lleva asociada la proporción de uno de los índices de calidad más importantes, el módulo de saturación de cal (LSF; Lime Saturation Factor). El LSF marca

la relación entre la cal contenida en el clínker y la cal máxima que puede ser fijada por los compuestos a su máxima basicidad, teniendo para valores inferiores a 100 una composición que puede soportar posteriores adiciones de cal, y en el caso contrario de valores superiores a 100, una composición con un exceso de cal teórico.[203]

Además del LSF existen otros dos índices de calidad a tener en cuenta en el diseño, aunque en este caso el indicador fundamental, además del contenido mínimo de C_2S, será el LSF. Estos dos índices de calidad son el Módulo de fundentes (AM; Aluminum Modulus) y Módulo de silicio (SM; Silica Modulus). El AM establece una relación entre los contenidos de Al_2O_3 y Fe_2O_3 que equivale a relacionar los componentes "fundentes", es decir, el C_3A y el C_4AF. Si el AM es próximo a infinito, nos encontramos ante los denominados "cementos blancos". Si su valor se encuentra en el rango de 0,64-3,00 nos encontramos ante "cementos Portland normales" y si el valor es de 0,40-0,64 se denominan "cementos férricos".[203]

El SM caracteriza la relación que existe entre la fase sólida y la fase líquida, y su valor indica el peso específico que poseen los silicatos en el clínker frente a los fundentes, teniendo en el caso de los cementos Portland valores de 1,5-3. A mayor SM, menor porcentaje de fase líquida y peor característica del crudo ante el proceso de cocción.[203]

Para el diseño de los crudos, además de calcular de forma teórica los índices de calidad que va a tener el clínker de cemento, se calculan las proporciones teóricas de las fases mineralógicas del clínker fabricado, las cuales tal y como se ha indicado en secciones anteriores son el C_3S, C_2S, C_3A y C_4AF. El cálculo aproximado de estas fases teóricas del clínker de cemento se realiza con las Ecuaciones de Bogue (Ecuación 9-12).[5,204,205]

Es importante destacar que para el cálculo de los crudos y, por tanto, para el cálculo de la adición de los diferentes subproductos industriales, se han de mantener las proporciones de los óxidos principales (CaO, SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3).

$$C_3S = 4{,}0710 \cdot CaO - 7{,}6024 \cdot SiO_2 - 1{,}4297 \cdot Fe_2O_3 - 6{,}7187 \cdot Al_2O_3 \text{ (Ecuación 9)}$$

$$C_2S = 8{,}6024 \cdot SiO_2 + 1{,}0785 \cdot Fe_2O_3 + 5{,}0683 \cdot Al_2O_3 - 3{,}0710 \cdot CaO \text{ (Ecuación 10)}$$

$$C_3A = 2{,}6504 \cdot Al_2O_3 - 1{,}6920 \cdot Fe_2O_3 \text{ (Ecuación 11)}$$

$$C_4AF = 3{,}0432 \cdot Fe_2O_3$$ (Ecuación 12)

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo del LSF (Ecuación 13), AM (Ecuación 14) y SM (Ecuación 15) son las siguientes:[5,150,203]

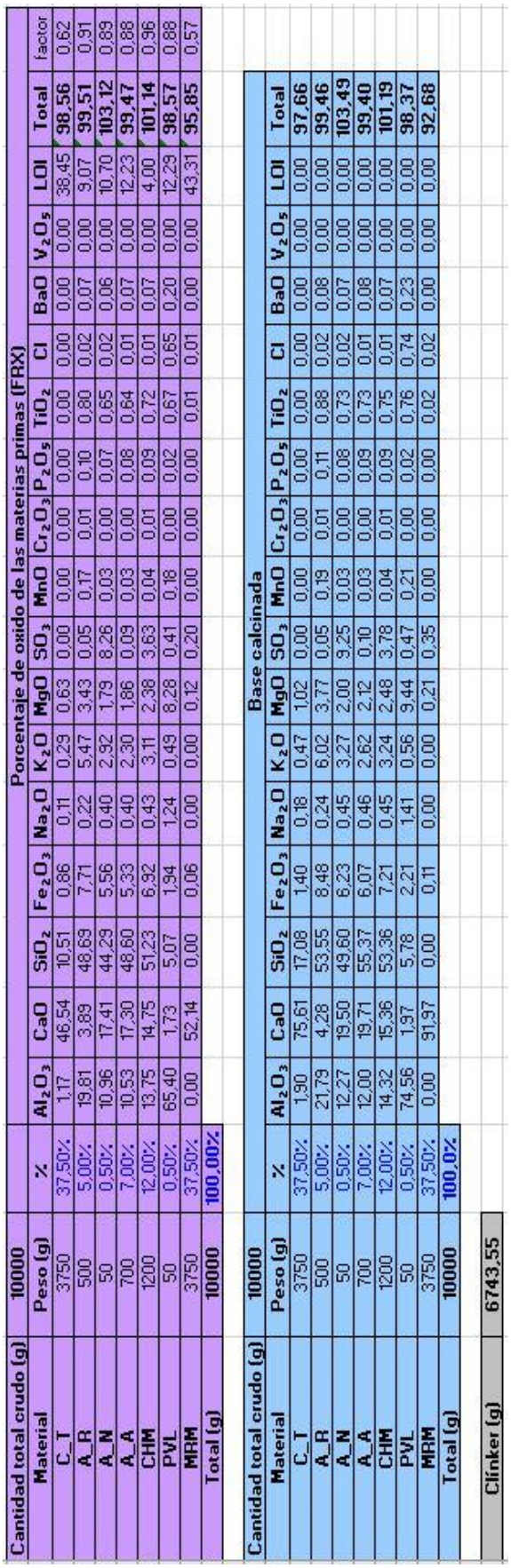
$$LSF = (100 \cdot CaO)/(2{,}8 \cdot SiO_2 + 1{,}18 \cdot Al_2O_3 + 0{,}65 \cdot Fe_2O_3)$$ (Ecuación 13)

$$AM = Al_2O_3/Fe_2O_3$$ (Ecuación 14)

$$SM = SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$ (Ecuación 15)

Tanto para el cálculo de las Ecuaciones de Bogue modificadas como para los índices de calidad, los porcentajes de CaO, SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3 son porcentajes en peso de cada óxido.

Para realizar el diseño de los crudos se ha utilizado una hoja de Microsoft Excel® diseñada por investigadores del laboratorio METLAB del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Patras (Grecia), institución en la que se han realizado 2 estancias de investigación para la consecución de este estudio. La hoja de Microsoft Excel® se divide en varias secciones, siendo necesario introducir en primer lugar la composición química (% en peso) según el ensayo de FRX de las materias primas y subproductos industriales (Figura 42). A continuación, se indica el porcentaje en peso de cada una de las materias primas y subproductos industriales hasta completar el 100% del crudo. Sobre los datos introducidos de composición y porcentaje de materiales en el crudo, el software calcula la base calcinada teniendo en cuenta el LOI de cada material y genera la tabla de base calcinada para cada material, en la cual se puede apreciar que el LOI es 0,00 al ser base calcinada (Figura 42). Finalmente, en esta primera etapa el software calcula la cantidad final de clínker que se obtiene en el proceso de clinkerización del crudo, sobre la base de la cantidad indicada de crudo a fabricar (gramos) y del LOI de los materiales (Figura 42).



Cantidad total crudo (g)	10000	Porcentaje de oxido de las materias primas (FRX)																
Material	Peso (g)	%	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	SO_3	MnO	Cr_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Cl	BaO	V_2O_5	LOI	Total	factor
C_T	3750	37,50%	1,17	46,54	10,51	0,86	0,11	0,29	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,45	**98,56**	0,62
A_R	500	5,00%	19,81	3,89	48,69	7,71	0,22	5,47	3,43	0,05	0,17	0,01	0,10	0,80	0,02	0,07	0,00	9,07	**99,51**	0,91
A_N	50	0,50%	10,96	17,41	44,29	5,56	0,40	2,92	1,79	8,26	0,03	0,00	0,07	0,65	0,02	0,06	0,00	10,70	**103,12**	0,89
A_A	700	7,00%	10,53	17,30	48,60	5,33	0,40	2,30	1,86	0,09	0,03	0,00	0,08	0,64	0,01	0,07	0,00	12,23	**99,47**	0,88
CHM	1200	12,00%	13,75	14,75	51,23	6,92	0,43	3,11	2,38	3,63	0,04	0,01	0,09	0,72	0,01	0,07	0,00	4,00	**101,14**	0,96
PVL	50	0,50%	65,40	1,73	5,07	1,94	1,24	0,49	8,28	0,41	0,18	0,00	0,02	0,67	0,65	0,20	0,00	12,29	**98,57**	0,88
MRM	3750	37,50%	0,00	52,14	0,00	0,06	0,00	0,00	0,12	0,20	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	43,31	**95,85**	0,57
Total (g)	10000	100,00%																		

Cantidad total crudo (g)	10000	Base calcinada																
Material	Peso (g)	%	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	SO_3	MnO	Cr_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Cl	BaO	V_2O_5	LOI	Total
C_T	3750	37,50%	1,90	75,61	17,08	1,40	0,18	0,47	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	**97,66**
A_R	500	5,00%	21,79	4,28	53,55	8,48	0,24	6,02	3,77	0,05	0,19	0,01	0,11	0,88	0,02	0,08	0,00	0,00	**99,46**
A_N	50	0,50%	12,27	19,50	49,60	6,23	0,45	3,27	2,00	9,25	0,03	0,00	0,08	0,73	0,02	0,07	0,00	0,00	**103,49**
A_A	700	7,00%	12,00	19,71	55,37	6,07	0,46	2,62	2,12	0,10	0,03	0,00	0,09	0,73	0,01	0,08	0,00	0,00	**99,40**
CHM	1200	12,00%	14,32	15,36	53,36	7,21	0,45	3,24	2,48	3,78	0,04	0,01	0,09	0,75	0,01	0,07	0,00	0,00	**101,19**
PVL	50	0,50%	74,56	1,97	5,78	2,21	1,41	0,56	9,44	0,47	0,21	0,00	0,02	0,76	0,74	0,23	0,00	0,00	**98,37**
MRM	3750	37,50%	0,00	91,37	0,00	0,11	0,00	0,00	0,21	0,35	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	**92,68**
Total (g)	10000	100,0%																	

Clínker (g)	6743,55

Figura 42. Hoja Microsoft Excel® (detalle) - Composición química de materiales y porcentaje en crudo según ensayo FRX (morado), composición de materiales según base calcinada (azul) y cantidad de clínker generado para el crudo calculado (gris).

Una vez calculada la composición de los materiales y el porcentaje de cada uno de ellos en el crudo, el software calcula la composición teórica del crudo y la variación de esta composición en la base calcinada (Figura 43). Por último, se calcula la composición del crudo a partir de la base calcinada teniendo en cuenta solo los 4 óxidos principales (CaO, SiO_2, Al_2O_3 y Fe_2O_3) (Figura 43). A partir de esta última composición, el software calcula tanto los índices de calidad LSF, AM y SM (Figura 43), como las fases teóricas del clínker según las Ecuaciones de Bogue modificadas (C_3S, C_2S, C_3A y C_4AF) (Figura 44).

Óxidos	Crudo	Base calcinada	Base calcinada (4 óxidos principales)
	%	%	%
Al_2O_3	4,20	6,23	6,70
CaO	40,28	59,73	64,32
SiO_2	16,17	23,98	25,83
Fe_2O_3	1,97	2,92	3,15
Na_2O	0,14	0,21	
K_2O	0,93	1,38	
MgO	0,92	1,36	
SO_3	0,56	0,83	
MnO	0,02	0,02	
Cr_2O_3	0,00	0,00	
P_2O_5	0,02	0,03	
TiO_2	0,18	0,27	
Cl	0,01	0,01	
BaO	0,02	0,03	
V_2O_5	0,00	0,00	
LOI	32,56	0,00	
Total	**97,99**	**97,02**	**100,00**
Factor	0,67		
Índices			
LSF	78,18	78,18	78,18
AM	2,13	2,13	2,13
SM	2,62	2,62	2,62

Figura 43. Hoja Microsoft Excel® (detalle) - Composición del crudo y porcentaje de los Índices de calidad según porcentaje de materiales (verde), composición del crudo según base calcinada (naranja) y composición del crudo según base calcinada solo para los 4 óxidos principales.

Composición fases clínker			
C3S%	16,04	SiO_2%	25,83
C2S%	61,94	Fe_2O_3%	3,15
C4AF%	9,58	Al_2O_3%	6,70
C3A%	12,44	CaO%	64,32
Total	100,00		

Figura 44. Hoja Microsoft Excel® (detalle) - Composición teórica de fases estimada del clínker de cemento según las Ecuaciones de Bogue modificadas y composición de los 4 óxidos principales.

Para el cálculo de los diferentes crudos, los cuáles se detallan en la sección "3.2. Diseño y caracterización de crudos", se utilizan como valores límite comunes a todos ellos una proporción de C_2S del 60-65% y un LSF del 78-83%.[123,151]

La nomenclatura seguida para los crudos es la siguiente: inicialmente la abreviatura del subproducto principal en el crudo (CHM_, MRM_, PVL_) o las iniciales WST_ en caso de que no contenga subproductos o la mezcla de ellos sea proporcional; posteriormente el porcentaje de subproducto empleado (0, 2.5, 5, 10, 50, 100); finalmente la inicial de la caliza utilizada (_A, _SN, _T). De esta forma se obtienen las diferentes denominaciones de todos los crudos (Tabla 14), por ejemplo, WST_0_A es un crudo en el que el porcentaje de subproductos es 0 y la caliza utilizada es caliza ANAYA o CHM_10_SN es un crudo en el que el subproducto utilizado principalmente es la chamota en un 10% en peso y la caliza utilizada es SANTO NICASIO.

Tabla 14. Nomenclatura de los crudos.

Subproducto principal	Cantidad de subproducto (%)	Tipo de caliza	Nomenclatura del crudo
-	0	ANAYA	WST_0_A
CHM	2,5	ANAYA	CHM_2.5_A
CHM	5	ANAYA	CHM_5_A
CHM	10	ANAYA	CHM_10_A
MRM	2,5	ANAYA	MRM_2.5_A
MRM	5	ANAYA	MRM_5_A
MRM	10	ANAYA	MRM_10_A
PVL	2,5	ANAYA	PVL_2.5_A
PVL	5	ANAYA	PVL_5_A
-	0	SANTO NICASIO	WST_0_SN
CHM	5	SANTO NICASIO	CHM_5_SN
CHM	10	SANTO NICASIO	CHM_10_SN
MRM	5	SANTO NICASIO	MRM_5_SN
MRM	10	SANTO NICASIO	MRM_10_SN
-	0	TITAN	WST_0_T
CHM MRM PVL	50	TITAN	WST_50_T
CHM MRM PVL	100	-	WST_100

2.4. Preparación de crudos.

Una vez calculadas y ajustadas las composiciones de los diferentes crudos, así como preparadas todas las materias primas y subproductos industriales al tamaño de partícula y humedad necesarias (tamaño inferior a 100 μm y en estufa de laboratorio a 105 ºC), se preparan los diferentes crudos utilizando el mismo método en todas las composiciones necesarias.

Para la preparación de los crudos se pesan en primer lugar las cantidades exactas de cada uno de los materiales, en tandas de 500 g para un mejor homogeneizado, utilizando una balanza analítica (Figura 45.a). Las cantidades de cada material serán calculadas por la hoja de Microsoft Excel® en base a los porcentajes diseñados. En el momento en el que todos los materiales han sido pesados en seco, se vierte todo el material en una bolsa de polietileno (Figura 45.b) y se cierra herméticamente, para no perder material, dejando un volumen de aire considerable en la misma para que la mezcla se pueda mover libremente en el interior, y se agita vigorosamente durante 10 minutos para mezclar todo el crudo. Posteriormente, para mejorar su homogenización, se utiliza el molino de discos vibrantes descrito en la sección "2.2. Recepción y acondicionamiento de materiales" (Figura 40). En este molino se mezclan en seco porciones de 100 gramos de crudo durante 1 minuto cada una, hasta completar los 500 gramos (Figura 45.c). En el momento que todo el material ha pasado la etapa del molino de discos vibrantes, se vuelve a verter toda la mezcla en la bolsa hermética y durante 2 minutos se agita para realizar la homogenización final.

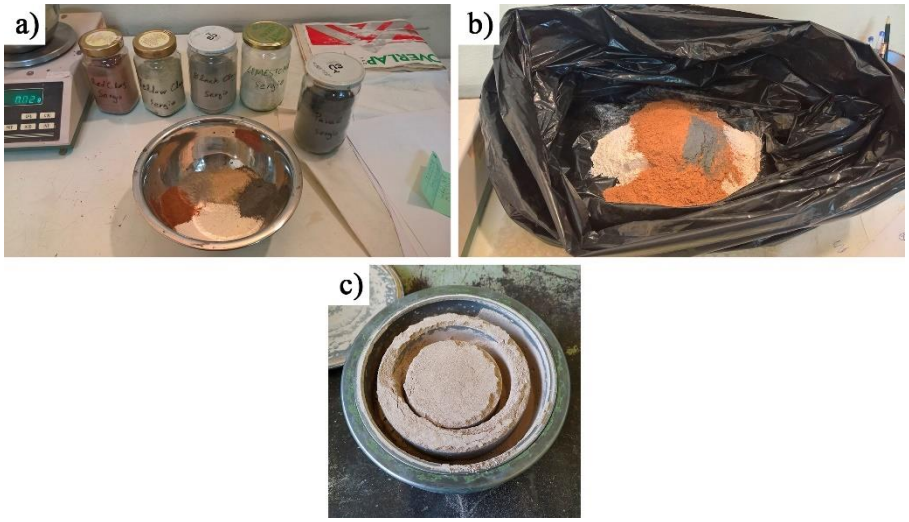


Figura 45. Proceso de preparación de crudos: a) Pesado de materias primas y subproductos industriales, b) Mezclado inicial en bolsa de polietileno de los materiales y c) Homogeneizado en molino de discos vibrantes del crudo.

A partir del momento en el que todo el crudo se encuentra preparado en seco, la mezcla completa se vuelca en un recipiente de plástico con dimensiones suficientes para poder homogeneizarla manualmente sin perder material, ya que, el siguiente paso es la adición del agua (Figura 46.a). De esta forma, una vez que los 500 gramos se encuentran en el recipiente de plástico (Figura 46.b), se añade agua destilada (1D) en la cantidad mínima necesaria para poder moldear la mezcla y conseguir una pasta homogénea con la que fabricar los diferentes pellets esféricos. El agua se añade en dos partes, inicialmente una mayor cantidad con la que se comenzará a hidratar el crudo (Figura 46.c) y, posteriormente, con la ayuda de una pistola pulverizadora de agua se ajusta el agua necesaria para el conformado final. El agua destilada 1D que es necesario añadir para la conformación de los pellets es del 20,14 ± 3,27%. Una vez que toda el agua necesaria es incorporada, se homogeniza manualmente la mezcla hasta que no quedan compactaciones secas que produzcan futuros huecos en el interior de los pellets al ser fabricados (Figura 46.d). Estos pellets esféricos tienen un diámetro de 15-20 mm y se fabrican manualmente[5,150-152] (Figura 46.e) hasta completar toda la masa de crudo preparada, vertiendo los pellets en una bandeja metálica. Posteriormente se introduce la bandeja metálica con los pellets en una estufa de laboratorio a 110 ºC durante 24 horas para conseguir eliminar toda la humedad añadida para el amasado y la conformación de los pellets, obteniendo bolas de crudo de 15-20 mm preparadas para el proceso de clinkerización.



Figura 46. Proceso de preparación de pellets: a) Crudo homogeneizado junto a recipiente de plástico y agua 1D, b) Crudo vertido en el recipiente de plástico, c) Proceso inicial de adición de agua 1D, d) Crudo amasado manualmente con el agua 1D necesaria para la conformación de los pellets y e) Pellet conformado de 15-20 mm de diámetro.

2.5. Producción de clínker de cemento. Proceso de enfriamiento rápido para estabilización de las fases polimórficas α'- y β-C_2S.

Para realizar el proceso de clinkerización de los pellets es necesario fabricar, en primer lugar, el crisol a utilizar para el proceso de alta temperatura en el horno. Para ello, se utiliza un ladrillo de magnesita-cromo (Mg-Cr) [150,206] modelo MAGNA P 202 MT proporcionado por la empresa sueca Höganäs Borgestad (Figura 47.a). Según indica la propia empresa en las características del ladrillo, "posee alta resistencia al choque térmico y resistencia termomecánica con características de matriz estable", así como una composición del 77,5% de MgO, 9,0% de Al_2O_3 y 3,0% de Fe_2O_3.[207] A este ladrillo es necesario realizarle un proceso de mecanizado previo en dos etapas: la primera de ellas mediante una sierra circular provista con disco de diamante y refrigeración de agua para cortar el ladrillo según las dimensiones necesarias para el hueco del horno a utilizar posteriormente (Figura 47.b). Las dimensiones del ladrillo son de 20 cm de ancho, 10 cm de alto y 12 cm de espesor, aproximadamente. Además, es necesario cortar una sección rectangular de 20 cm de ancho, 2 cm de alto y 12 cm de espesor que sirve como tapadera del ladrillo. La tapadera del ladrillo es necesaria para minimizar las emisiones de gases durante el proceso de clinkerización[206] y proteger a los pellets de la contaminación producida por las partículas de alúmina dispersas en el interior de la cámara del horno. Posteriormente, es necesario dejar hueco el ladrillo que sirve de crisol. Para ello se utiliza un taladro de columna con refrigeración de agua al que se le acopla en primer lugar una broca de hormigón de 7 mm de diámetro con la que se realizan taladros al tresbolillo, aproximadamente cada 2 cm (Figura 47.c). En segundo lugar, se cambia en el taladro de columna la broca de hormigón por una broca corona de acero de 5 cm de diámetro con partículas de diamante, mediante la cual se procederá a perforar fragmentos de mayor tamaño y dejar el ladrillo hueco con unas paredes laterales y de fondo de aproximadamente 2 mm, de las mismas dimensiones que la tapadera (Figura 47.d). Una vez que el ladrillo se encuentra mecanizado correctamente, se procede a la eliminación del agua absorbida en el proceso de perforación y corte introduciéndolo en una estufa de laboratorio durante 48 horas a 110 ºC.

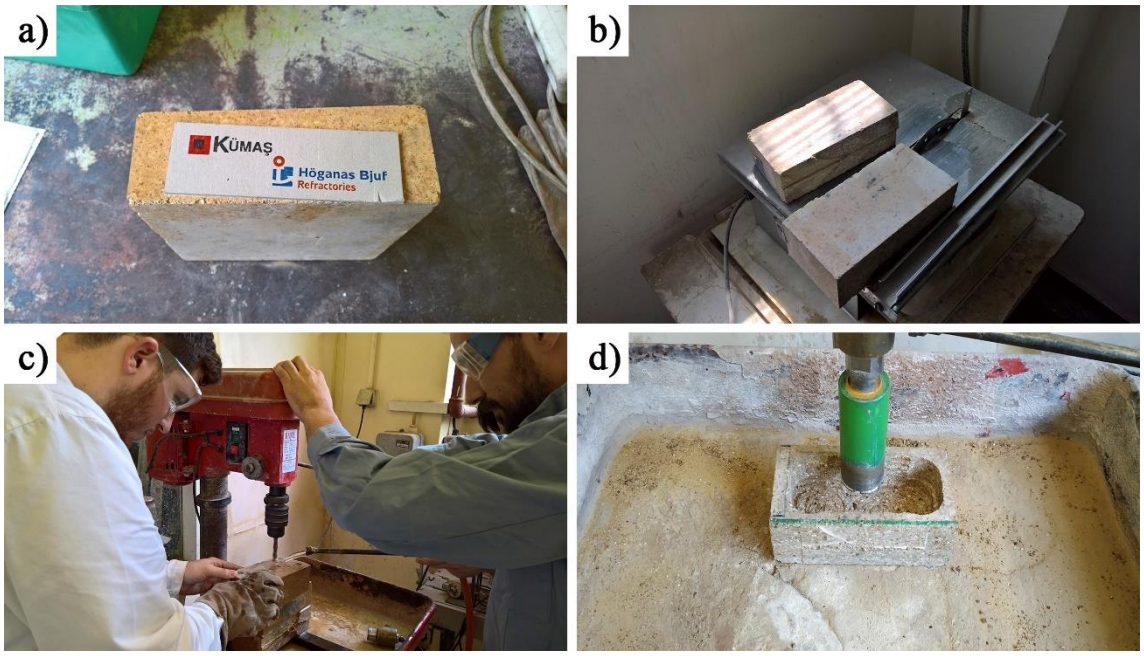


Figura 47. Proceso de conformado del crisol para la clinkerización: a) Ladrillo original de magnesita-cromo, b) Proceso de corte mediante sierra circular, c) Perforación inicial del ladrillo mediante taladro de columna y broca de hormigón y d) Perforación final del ladrillo mediante taladro de columna y broca corona de acero con partículas de diamante.

La selección del ladrillo de magnesita-cromo se debe a la elevada resistencia al choque térmico de este material, ya que el mismo sufre grandes cambios de temperatura en el proceso de fabricación del clínker. Para realizar el proceso de clinkerización, además del ladrillo mecanizado y de los pellets secos, es necesario un horno de alta temperatura con capacidad de conseguir la temperatura máxima y la rampa de calentamiento mínima, así como diferentes equipos de protección individual (EPI's) contra las altas temperaturas, los impactos y a la radiación infrarroja (Figura 48).



Figura 48. Horno de alta temperatura, compresor de aire, útiles para el proceso de clinkerización y EPI's de protección.

Para la producción del clínker de cemento se utiliza un horno de alta temperatura de la marca Nabertherm® modelo HT 08/17 provisto con resistencias de disiliciuro de molibdeno ($MoSi_2$) y con capacidad de calentamiento hasta una temperatura máxima de 1.750 ºC (Figura 49.a).

El proceso de clinkerización consta de varias etapas, siendo la primera de ellas la preparación del crisol (ladrillo hueco) y el llenado del mismo con los pellets fabricados y secos previamente, de forma que finalmente queden cubiertos por la tapadera fabricada del mismo material que el ladrillo del crisol (Figura 49.b). Posteriormente este conjunto es introducido en el horno de alta temperatura sobre dos apoyos longitudinales de alúmina, los cuales favorecerán el trabajo de extracción del crisol a alta temperatura por la altura libre que existe entre el fondo del mismo y el suelo del horno por la que se introduce el útil fabricado para la extracción (Figura 49.c).

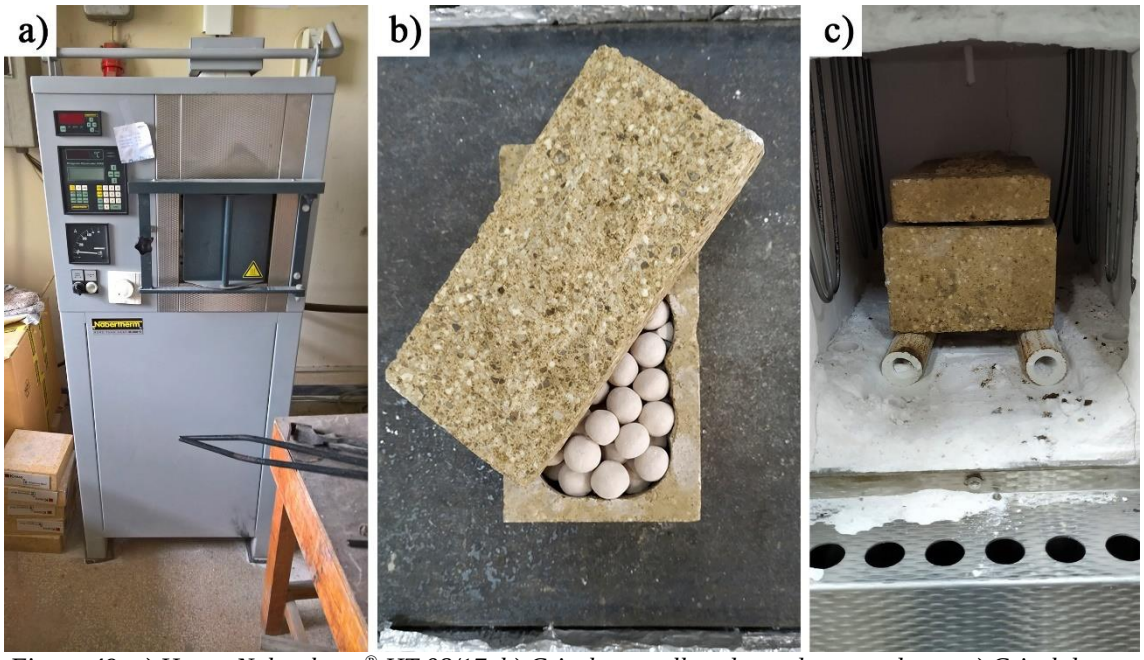


Figura 49. a) Horno Nabertherm® HT 08/17, b) Crisol con pellets de crudo y tapadera y c) Crisol dentro del horno.

En el momento que los pellets se encuentran en el horno de alta temperatura comienza el proceso de clinkerizado, dividido en varias etapas con diferentes rampas de calentamiento, tiempos de mantenimiento a temperatura constante y temperatura máxima a alcanzar. Estas variaciones proporcionan la posibilidad de estudiar las características del clínker de cemento a diferentes temperaturas de clinkerización final. Finalmente, una vez que se ha alcanzado el tiempo exacto de clinkerización con la temperatura final seleccionada, se procede al proceso de apertura del horno, extracción del crisol con la

tapadera y enfriamiento rápido del clínker de cemento. Para el procedimiento de extracción del crisol a alta temperatura y enfriamiento del clínker de cemento es necesario un equipo de 4-5 personas, las cuales son divididas en diferentes tareas, siempre protegidos con los EPI's necesarios para cada trabajo. En este sentido, el primero de los miembros del equipo es el encargado de extraer, con la ayuda de un útil de acero, el crisol cubierto con la tapadera del horno (Figura 50.a) en colaboración con un segundo miembro del equipo que realiza las labores de apertura y cierre de la puerta del horno. Además es el encargado de, con unas pinzas metálicas, levantar y sostener la tapadera del crisol mientras que el primer miembro vuelca el contenido del crisol en una mesa metálica de enfriamiento (Figura 50.b-c). En el momento que todo el contenido ha sido volcado, el crisol vuelve a ser tapado y se introduce en el horno para el enfriamiento. De esta forma se evita que el crisol sufra un alto choque térmico que pueda afectar a sus propiedades constructivas.

Mientras que los dos primeros miembros del equipo realizan este procedimiento, los 2-3 restantes trabajan en el enfriamiento rápido del clínker de cemento en la mesa metálica. Para ello, dos miembros provistos con mazas o martillos metálicos fraccionan los pellets al rojo en varios fragmentos mediante impactos para aumentar la superficie, y el miembro del equipo restante, utilizando una pistola de aire acoplada a un compresor de aire a presión, insufla aire frío para bajar rápidamente la temperatura del clínker,[150-152,206] aproximadamente a la velocidad de 1 ºC/s, hasta temperatura ambiente (Figura 50.d).

De esta forma, al fraccionar los pellets de clínker de cemento en fragmentos pequeños, se produce antes el enfriamiento y con ello se obtiene clínker con una estructura vítrea en vez de cristalizar el clínker y, además, se intentan obtener las fases polimórficas α'- y β-C_2S y evitar la formación de la fase γ-C_2S, la cual no reacciona hidráulicamente.[150,206,208,209]



Figura 50. Proceso de extracción del clínker de cemento a alta temperatura: a) Apertura y extracción del crisol, b) Posicionamiento del crisol junto a la mesa metálica para retirada de la tapadera, c) Retirada de la tapadera y vertido de pellets en la mesa metálica y d) Proceso de enfriamiento rápido y fragmentación de los pellets de clínker de cemento.

Para el proceso de clinkerización, tal y como se ha indicado anteriormente, existen una serie de etapas (Figura 51) a realizar en el horno a diferentes temperaturas, diferentes velocidades de calentamiento y diferentes tiempos de mantenimiento a la temperatura de clinkerización (Tabla 15). En la primera etapa de precalentamiento hasta 1.000 ºC, se elimina el agua unida física y químicamente, estructural, la materia orgánica volátil y el CO_2 principalmente de la disociación de los carbonatos asociados a la caliza.[210] En función de la etapa de la investigación en la que nos encontremos, la temperatura final de clinkerización varía desde los 1.300 ºC hasta los 1.420 ºC, ya que uno de los parámetros a estudiar es el efecto de la temperatura de clinkerización, la cual permanece constante durante 40 minutos.[150-152,206]

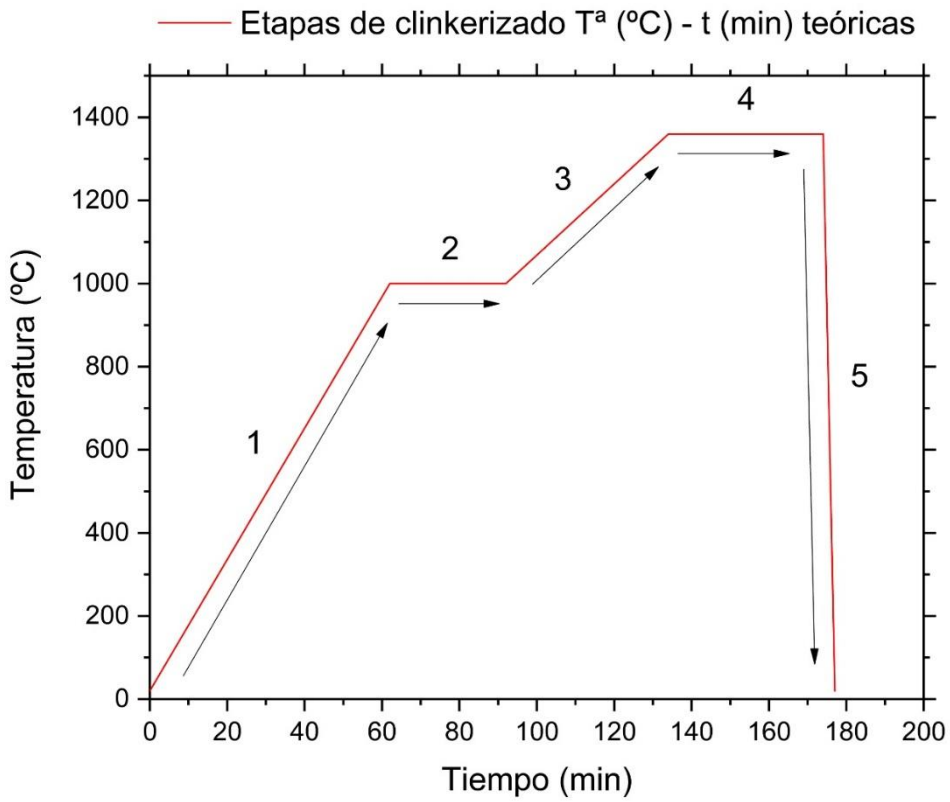


Figura 51. Diagrama Tª (ºC) – t (min) con las etapas de clinkerizado teóricas (Ejemplo para temperatura final de 1360 ºC). Etapa 1: Calentamiento inicial; Etapa 2: Mantenimiento inicial; Etapa 3: Subida a temperatura final; Etapa 4: Mantenimiento a temperatura final; Etapa 5: Enfriamiento rápido.

Tabla 15. Etapas de clinkerizado con tiempo inicial, tiempo final, rampa de temperatura (Tª) y tiempo de mantenimiento a temperatura constante.

Etapa de clinkerizado	Tª inicial (ºC)	Tª final (ºC)	Rampa de Tª (ºC/min)	Mantenimiento a Tª constante (min)
1 - Calentamiento inicial	Tª ambiente	1.000	16	0
2 - Mantenimiento inicial	1.000	1.000	0	30
3 - Subida a temperatura final	1.000	1.300	8,5	0
		1.330		
		1.345		
		1.360		
		1.390		
		1.420		
4 - Mantenimiento a temperatura final	1.300	1.300	0	40
	1.330	1.330		
	1.345	1.345		
	1.360	1.360		
	1.390	1.390		
	1.420	1.420		
5 – Enfriamiento rápido	1.300	Tª ambiente	-60	0
	1.330			
	1.345			
	1.360			
	1.390			
	1.420			

Una vez que todo el clínker de cemento se encuentra a temperatura ambiente (Figura 52), éste se almacena en frascos de cristal identificados y se introducen en una estufa de laboratorio a 105 ºC o en desecadores con gel de sílice para evitar su hidratación.



Figura 52. Fotografía representativa del aspecto que ofrece el clínker de cemento a temperatura ambiente tras el proceso de enfriamiento rápido.

2.6. Conservación de los materiales y muestras.

Como se ha mencionado, el clínker de cemento, tanto con el tamaño de partícula final del proceso de clinkerización como con el tamaño de partícula óptimo del proceso de molienda, es almacenado en tarros de cristal cerrados para evitar su contaminación en una estufa de laboratorio a 105 ºC o en desecadores con gel de sílice para evitar su hidratación.

Las muestras fabricadas para los diferentes ensayos de microscopía (microscopía óptica de luz reflejada y microscopía electrónica de barrido) son conservadas en desecadores con gel de sílice.[211]

Las probetas de cemento fabricadas para el estudio de hidratación a diferentes edades de curación son sumergidas en acetona una vez que el proceso ha finalizado, introduciéndolas dentro de frascos de plástico y de esta forma realizar los diferentes ensayos.[212,213] Los frascos de plástico con las probetas y la acetona se almacenan en el laboratorio a temperatura de 20 ± 3 ºC. La acetona, cuyas características se indican en la Tabla 16, es suministrada por la empresa ALCOHOLES DEL SUR, S.A.

Tabla 16. Características del producto 106-ACETONA PURISS de la empresa ALCOHOLES DEL SUR, S.A.[214]

Identificador del producto	
Nombre del producto	ACETONA PURISS
Código del producto	106
N. Índice	606-001-00-8
N. CAS	67-64-1
N. CE	200-662-2
N. Registro	01-2119471330-49-0016
Otros medios de identificación	2-propanona, dimetilcetona
Sustancia mono-componente	
Nombre	Acetona
Fórmula	C_3H_6O, CH_3COCH_3
Concentración	100%
Propiedades físicas y químicas	
Aspecto	Claro Líquido
Olor	Característico. Dulce. Penetrante
Punto/intervalo de ebullición	56 ºC
Punto de inflamación	-18 ºC
Propiedades explosivas	Aproximadamente 2,1 – 13% (v)
Presión de vapor	24,7 kPa a 20 ºC
Densidad relativa	A 20 ºC 0,790-0,792 g/cm^3
Coeficiente de reparto (n-octanol/agua)	0,2
Viscosidad	0,33 mPa.s a 20 ºC
Densidad de vapor (aire = 1)	2 a 20 ºC
Velocidad de evaporación	5,6
Liposolubilidad	N/D
Hidrosolubilidad	A 20 ºC / Completamente miscible

2.7. Fabricación de las probetas de mortero de cemento.

Para realizar los ensayos normalizados referentes a la determinación de la resistencia mecánica a la compresión y a la determinación de la resistencia a la carbonatación del cemento, es necesario preparar una serie de probetas prismáticas de mortero de cemento. Para ello, es preciso fabricar el cemento, añadiendo al clínker final un 5% de yeso (Y), que actuará como regulador de fraguado. Además, se controlará que el área superficial específica del conjunto es superior a 3.800 ± 100 (cm^2/g), ya que este es el valor objetivo marcado para el cemento final en esta investigación.

Las probetas de mortero de cemento están fabricadas según los parámetros marcados en la norma UNE-EN 196-1:2018.[215] Para ello, se utilizan como materiales el cemento fabricado seleccionado, agua y arena normalizada CEN (Figura 53.a). Los equipos necesarios son: amasadora mecánica, moldes metálicos para probetas de mortero de cemento de dimensiones 40x40x160 mm (Figura 53.b), mesa compactadora y cámara húmeda con control de temperatura y humedad (Figura 53.c).[215]

La arena normalizada CEN, certificada según EN 196-1:2018 y conforme a ISO 679:2009, es una arena natural, silícea, de granos redondeados y cuyo contenido en sílice es al menos del 98%. Además, posee una distribución granulométrica muy concreta, con tamaños de grano que se encuentran en el rango de entre 0,08-2,00 mm (Tabla 17) según dimensiones de malla cuadrada y debe estar preenvasada en bolsas de polietileno con un contenido de 1.350 ± 5 g.[215,216] En este caso procede de la empresa Société Nouvelle du Littoral (SNL), situada en Leucate (Francia).

Tabla 17. Distribución granulométrica de la arena de referencia CEN.[215]

Dimensiones malla cuadrada (mm)	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Residuo acumulado sobre tamices (%)	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	87 ± 5	99 ± 1

El cemento utilizado para cada tipo de probeta se encuentra previamente almacenado en un recipiente completamente lleno y hermético para evitar, de esta forma, que se produzca ningún tipo de hidratación que modifique sus propiedades.



Figura 53. a) Arena normalizada CEN, b) Moldes de acero para probetas de mortero de cemento de dimensiones 40x40x160 mm y c) Cámara húmeda.

Para el proceso de fabricación de las probetas de mortero de cemento hay que seguir una serie de pasos. En primer lugar, hay que pesar en una balanza de laboratorio, y en dos recipientes diferentes, el agua necesaria y 450 ± 2 g de cemento. Una vez que los materiales están preparados, se vierte el agua y el cemento dentro del recipiente de la amasadora en un tiempo máximo de 10 s, según marcan los requisitos de la norma UNE-EN 196-1:2018.[215] El momento en el que entran en contacto el agua y el cemento se anota como "tiempo cero", ya que se tiene en cuenta para controlar los tiempos de curado. Inmediatamente después del vertido, se pone en marcha la amasadora (Figura 54.a) a velocidad lenta (Tabla 18). A los 30 s de amasado, se añade regularmente la arena durante otros 30 s y se pone la amasadora a velocidad rápida (Tabla 18), continuando el amasado durante otros 30 s. Una vez transcurrido este tiempo, se detiene la amasadora durante 90 s, retirando en los primeros 30 s mediante una espátula de goma el mortero que se ha quedado adherido a las paredes laterales y al fondo del recipiente. A continuación, se reanuda el amasado durante 60 s a velocidad rápida. En total, el tiempo de amasado teniendo en cuenta todos los pasos necesarios es de 4 min.[215]

Tabla 18. Velocidades de la pala mezcladora de la amasadora.[215]

	Rotación (min^{-1})	Movimiento planetario (min^{-1})
Velocidad lenta	140 ± 5	62 ± 5
Velocidad rápida	285 ± 10	125 ± 10

Inmediatamente después de que haya finalizado el proceso de preparación del mortero de cemento, se enmoldan las probetas. Para ello, se utiliza un molde de acero que

tiene que tener un espesor de pared aproximado de 10 mm y debe disponer de tres compartimentos horizontales de dimensiones 40x40 mm de sección transversal y 160 mm de longitud, así como una tolva que servirá de ayuda en el proceso de llenado.[215] El proceso de enmoldado consta de varias etapas. En la primera de ellas, y con el molde y la tolva unidos a la mesa compactadora (Figura 54.b), se introduce en cada uno de los tres compartimentos una primera capa de mortero de aproximadamente 300 g. Esta capa se extiende uniformemente utilizando para ello una espátula[215] y se compacta el conjunto con 60 golpes. A continuación, se introduce la segunda capa de mortero en los tres compartimentos del molde, asegurándose de que no hay excedente de mortero, y se igualan los moldes, compactando a continuación con otros 60 golpes. Posteriormente, se retira con precaución el molde de la mesa compactadora y se separa de la tolva, eliminando todo el exceso de mortero con una regla plana y alisando la superficie (Figura 54.c). Para finalizar, se retira el mortero que permanece en el perímetro del molde como consecuencia del enrasado y se etiquetan los moldes con la identificación correspondiente.[215]



Figura 54. a) Amasadora con accesorio de dosificación de arena, b) Máquina compactadora y c) Molde con probetas de mortero de cemento compactadas y alisadas.

Una vez que se han finalizado todos los pasos para la fabricación de las probetas de mortero de cemento en el molde de acero, se coloca sobre este molde una lámina de vidrio o una chapa de acero de dimensiones aproximadas de 210x185x6 mm de espesor. A continuación, cada molde cubierto se introduce en una cámara o armario húmedo a unas condiciones de temperatura de 20 ± 1 ºC y de humedad relativa no inferior a 90%.[215]

En el proceso de desmoldeado de las probetas, los tiempos se deberán ajustar en función de las edades de curado a las que se vaya a ensayar cada probeta. Siguiendo este

criterio, para las probetas que se ensayan a la edad de 24 h de curado, las probetas se desmoldan 20 min antes y para las probetas que se vayan a ensayar a edades superiores, los tiempos de desmoldeado pueden variar entre 20 h y 24 h después del enmoldado. Las probetas que se ensayan a edades de curado superiores a las 24 h se marcan para su identificación con un lápiz o tinta resistente al agua y se sumergen en agua potable a 20 ± 1 ºC de forma horizontal. Para ello, se colocan sobre emparrillados y se mantienen separadas unas de otras, de tal modo que el agua tenga libre acceso a las seis caras de las probetas. Es importante que, en todo momento, durante el curado de las probetas de mortero de cemento, la separación entre las probetas y la lámina de agua sobre la cara superior de las mismas sea superior a 5 mm.[215]

Finalmente, las probetas a ensayar a una edad determinada de curación diferente a 24 o 48 h, se deberán extraer del agua como máximo 15 min antes de la realización del ensayo. A continuación, se cubren con un trapo húmedo hasta el momento del ensayo.[215]

2.8. Técnicas experimentales.

Tal y como se ha indicado al inicio del presente capítulo, a continuación se describirán los equipos, las técnicas y la metodología aplicadas para el desarrollo de toda la parte experimental que compone la presente Tesis Doctoral. Estás técnicas serán aplicadas en una o varias etapas, las cuales comprenden el estudio de las materias primas y de los subproductos industriales de partida, el análisis de los crudos de cemento desarrollados, el estudio para la optimización de la temperatura de producción de los clínkeres de cemento, así como el análisis de los clínkeres finales en su producción a gran escala. Finalmente, el estudio de los cementos producidos y sus características. Toda esta parte experimental se realizará para analizar los distintos materiales desde el punto de vista químico, físico, morfológico y microestructural.

2.8.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).

La determinación de la composición química en forma de óxidos se ha realizado mediante la técnica de la fluorescencia de rayos X (FRX). Está técnica analítica multielemental consiste en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas en el material tras un proceso de excitación mediante la aplicación de una fuente de rayos X. Las emisiones presentan unas energías características del átomo que las genera y una

intensidad que depende directamente de la concentración que la muestra tenga de dicho átomo. El resultado de realizar este ensayo es un espectro de dispersión de energías, en el cual aparecen todas las líneas asociadas a los diferentes elementos químicos presentes en el material y con una intensidad proporcional a su contenido que permite conocer las concentraciones de cada uno de ellos.

El equipo utilizado, perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, ha sido un espectrómetro compacto de Fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda de altas prestaciones, con capacidad analítica para el análisis de muestras sólidas de distintos tamaños y matrices en el rango elemental del Flúor al Uranio, marca PANalytical®, actualmente Malvern Panalytical®, modelo Zetium (Figura 55), con la siguiente configuración:[217]

- Tubo cerámico de Rayos X con ánodo de Rodio, con ventana frontal ultrafina de Berilio de alta transmisión, de al menos 75 micras y geometría del tubo por debajo de la muestra.
- Generador de rayos X de 4 kW de potencia de alta estabilidad.
- Goniómetro desacoplado θ/2θ con sistema de posicionamiento óptico y alta reproducibilidad angular (0,0001º).
- Tres colimadores de radiación adecuados para cubrir el rango analítico del espectrómetro, alta, media y baja resolución, incluyendo uno apto para longitudes de onda más largas (F a Cl).
- Cuatro filtros primarios de radiación, de aluminio y/o latón de varios espesores, adecuados a los programas de análisis de elementos traza.
- Cristales PE(200) para análisis desde Al a Cl, y Ge(110) para análisis de P y Cl (curvos para mejorar la sensibilidad y resolución de los picos) LIF(200) para análisis desde K a U, LIF(220) para resoluciones elevadas y cristales multicapa aptos para analizar desde F a Mg.
- Sistema de detección de radiación apto para todo el rango analítico del instrumento:
    - Detector de Flujo de alto rango lineal de medida (mínimo 3 millones de cps).

  - Detector de centelleo para la medida de radiaciones de alta energía (superior a 8 keV) y alto rango lineal (mínimo 3 millones de cps).
  - Detector sellado de Xe acoplado al detector de gas, para mejorar sensibilidad y LLDs de los elementos cuyas líneas analíticas están entre 4 y 8 KeV.

- Óptica y accesorios para la realización de mapping y análisis puntual de muestras de distinta naturaleza, con un tamaño de spot mínimo de 500 micras, basado en sistema de detección por dispersión de energías.
- Software analítico para análisis cualitativo y semicuantitativo OMNIAN.
- Software analítico Pro-Trace para el análisis de elementos traza en matrices geológicas.
- Muestreador Automático.



Figura 55. Espectrómetro de FRX PANalytical® modelo Zetium.[218]

2.8.2. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que se utiliza para la identificación de compuestos cristalinos o semicristalinos, a través del difractograma único y característico de la estructura y composición de las fases cristalinas. El análisis mediante DRX puede ser tanto cualitativo como cuantitativo y se puede realizar tanto a materiales naturales como sintéticos.

Los sólidos cristalinos poseen una estructura ordenada y periódica a lo largo de las tres direcciones del espacio, formada por las partículas que componen el material a través de la denominada celdilla unidad. Esta celdilla unidad se caracteriza por los denominados parámetros de red, que son una serie de parámetros que definen los ejes cristalográficos, como son los módulos y las direcciones de los vectores a, b y c, así como por los ángulos que estos ejes cristalográficos forman entre sí.

La obtención del difractograma característico del material, se basa en la denominada Ley de Bragg (Ecuación 16). Dicha Ley describe la dirección en la que un haz de rayos X es difractada por los átomos regularmente espaciados en una estructura cristalina, cuando se hace incidir sobre la superficie de la muestra un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ. Por tanto, el difractograma obtenido relaciona la longitud de onda del haz incidente de rayos X y la distancia interatómica (d), con el ángulo de incidencia (θ) del haz de rayos X. Representando la intensidad de radiación que llega al detector del difractómetro frente al ángulo θ, aparecerá un pico cuando se cumpla la Ley de Bragg, obteniendo de esta forma el difractograma característico del material analizado.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{(Ecuación 16)}$$

2.8.2.1. Difracción de rayos X en polvo (DRXP).

En esta investigación, las muestras para el análisis de DRX se encuentran a tamaño polvo con tamaños de partícula inferiores a 100 μm. El equipo de difracción de rayos X utilizado para el estudio de las materias primas y de las pastas hidratadas de cemento es el modelo Empyrean de PANalytical® (Figura 56), actualmente Malvern Panalytical®, de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén. Dicho difractómetro tiene la capacidad de medir todo tipo de muestras, desde polvos a películas delgadas, nanomateriales u objetos sólidos. Utiliza una radiación monocromática Kα de un tubo de Cobre y las medidas se han realizado desde 5 a 70 º 2θ.[219] Para el estudio de las muestras de clínker de cemento se ha utilizado un difractómetro PANalytical® X'Pert PRO perteneciente a los servicios técnicos de

investigación de la Universidad de Patras (Grecia), utilizando una radiación monocromática Kα de Cobre y las medidas se han realizado desde 5 a 70 º 2θ.



Figura 56. Difractómetro de DRX Malvern Panalytical® modelo Empyrean.[220]

2.8.2.2. Análisis de datos de DRXP.

Para el análisis de difractogramas de polvo obtenidos en los ensayos de DRXP y la identificación de las fases cristalinas se han utilizado dos tipos de software. En el caso de los ensayos realizados en las instalaciones de la Universidad de Jaén el software utilizado es el HighScore Plus, versión 4.8 (4.8.0.25518) de Malvern Panalytical®. En el caso de los ensayos realizados en la Universidad de Patras (Grecia), se ha utilizado el software Crystallographica Search-Match, versión 2.0.3.1 de Oxford Cryosystems®.

2.8.3. Análisis térmicos. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC).

Para la realización de los análisis térmicos de utilidad en la caracterización de las materias primas y de los subproductos industriales, así como para el estudio de los crudos de cemento, se han utilizados tres técnicas térmicas. Estas tres técnicas en calentamiento dinámico son: Análisis termogravimétrico (TG), termogravimétrico derivado (DTG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis termogravimétrico (TG) permite el registro de forma continua de la pérdida o ganancia de masa de una muestra, siempre teniendo en cuenta el tipo de atmósfera utilizada, la temperatura en cada momento y el tiempo.

En el análisis termogravimétrico derivado (DTG), complemento del anterior (TG), se determina la primera derivada y viene a representar los cambios que se producen en el material por efecto del tratamiento térmico. Viene a representar la velocidad de pérdida o ganancia de masa (peso) con la temperatura (→ 1ª derivada).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se define como la técnica en la cual la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y una referencia es medida en función de la temperatura, mientras muestra y referencia se someten a un programa de temperaturas controlado.[221] El análisis DSC cuantifica la diferencia de temperatura entre muestra y referencia para calcular el flujo de calor basándose en el principio de "balance nulo de temperatura". La forma, el número y la posición de los picos aporta información para la determinación cualitativa del material, siendo el área encerrada en los picos proporcional al calor que participa en los distintos procesos. De esta forma se conocen todos los cambios de las propiedades físicas de los materiales, ya que cada uno de ellos conlleva la emisión (exotérmico) o la absorción (endotérmico) de calor.

Los análisis térmicos se han realizado con un equipo de análisis térmico simultáneo TG-DSC de la marca NETZSCH® modelo STA 449 F3 Jupiter (Figura 57.a), perteneciente al laboratorio METLAB de la Universidad de Patras (Grecia). Este equipo permite la medida de cambios de masa y efectos térmicos en un rango de temperaturas que varía entre -150 ºC y 2400 ºC,[222] aunque en esta investigación se han estudiado las características de los materiales hasta una temperatura máxima de 1.390 ºC. Para realizar los análisis térmicos se ha utilizado una atmósfera de N_2 con un flujo de gas de aproximadamente 20 ml/min. La calibración del equipo previa a la realización de los ensayos se ha realizado utilizando como patrones In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au y Ni (Figura 57.b). Los crisoles utilizados para introducir las muestras son crisoles de alúmina de diámetro 6,8 mm con tapa de alúmina perforada de la marca NETZSCH® (Figura 57.c). El software utilizado para el control del equipo y para la interpretación de los resultados es un software para análisis térmico de la marca NETZSCH® denominado Proteus y que opera bajo Windows®.

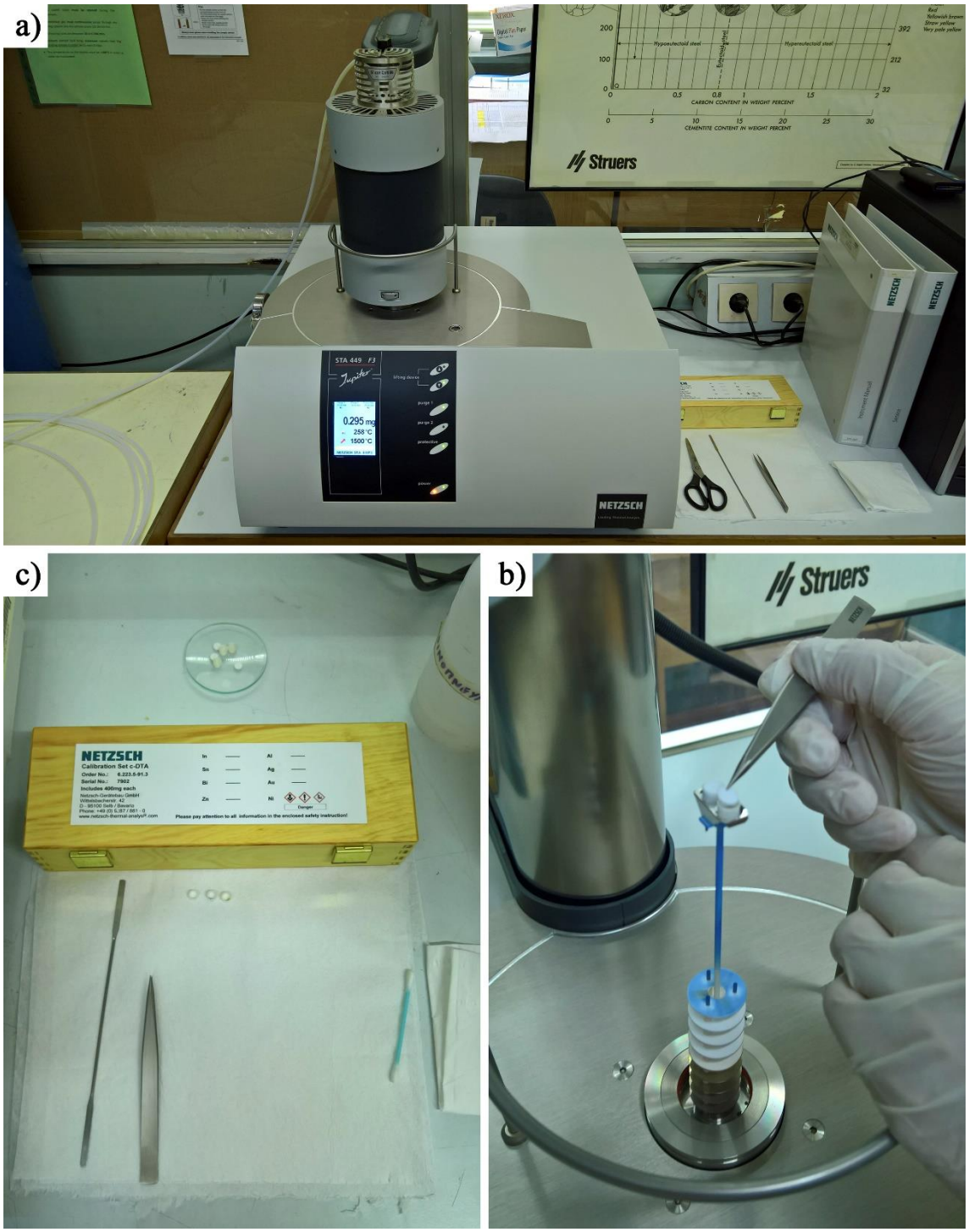


Figura 57. a) Equipo de análisis térmico simultáneo de la marca NETZSCH® modelo STA 449 F3 Jupiter, b) Set de calibración c-DTA de la marca NETZSCH® y c) Crisoles de alúmina con tapa perforada utilizados.

Las etapas utilizadas en el análisis, equivalentes a las diseñadas para el proceso de clinkerización, son las siguientes (Figura 58): Etapa 1 (30-1.000 ºC) incremento de temperatura a 16,25 ºC/min; Etapa 2 (1.000-1.000 ºC) mantenimiento de la temperatura durante 30 min; Etapa 3 (1.000-1.390 ºC) incremento de temperatura a 8,5 ºC/min; Etapa 4 (1.390-1.390 ºC) mantenimiento de la temperatura durante 40 min.

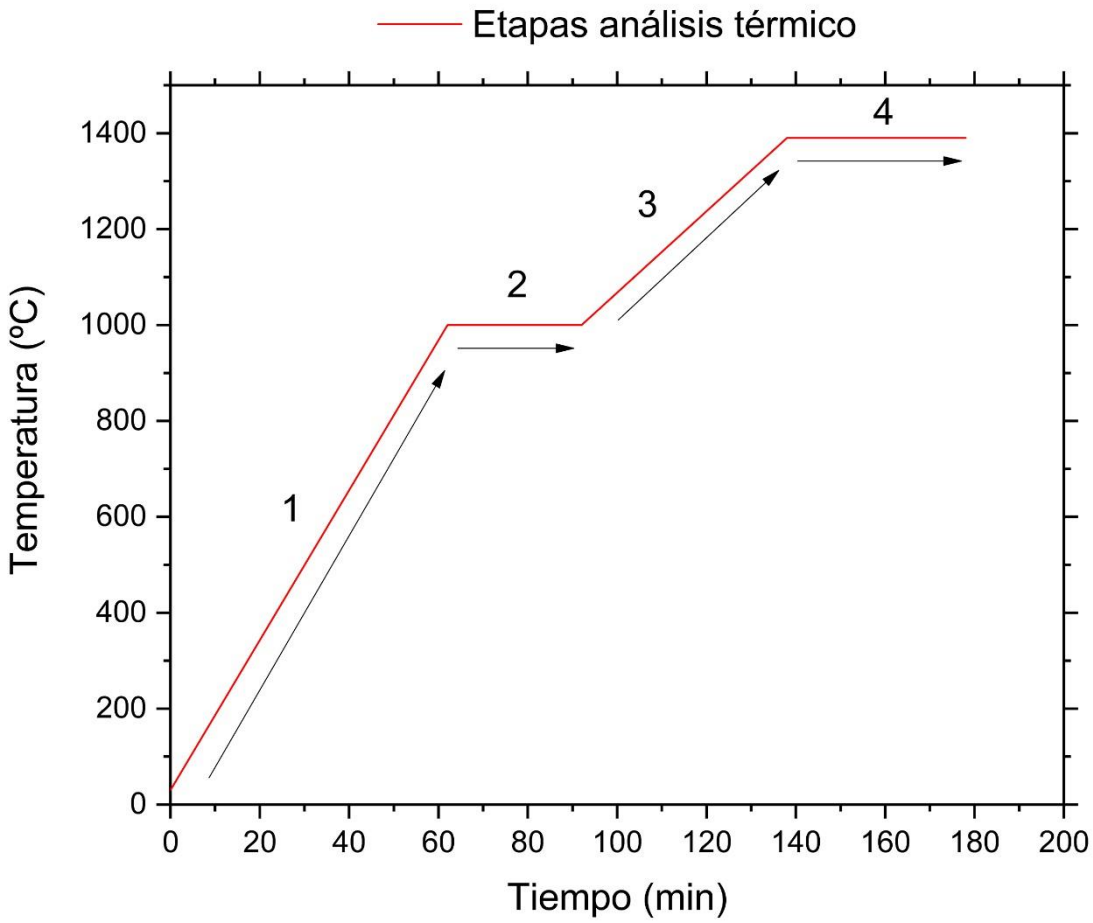


Figura 58. Diagrama Tª (ºC) – t (min) con las etapas del análisis térmico. Etapa 1: Calentamiento inicial; Etapa 2: Mantenimiento inicial; Etapa 3: Subida a temperatura final; Etapa 4: Mantenimiento a temperatura final.

De esta forma, se ha caracterizado el comportamiento térmico de las materias primas, de los subproductos industriales y de los crudos de cemento en cada una de las etapas de las que consta el proceso de clinkerización, con objeto de conocer las condiciones termocinéticas de la fusión de los materiales e identificar la aparición de posibles transformaciones fisicoquímicas a lo largo del proceso. Todas las pruebas se han realizado utilizando aproximadamente 10-15 mg de la muestra previamente pulverizada utilizando mortero de ágata.

2.8.4. Microscopía óptica de luz reflejada.

Mediante la técnica de microscopía óptica de luz reflejada se ha realizado el estudio del desarrollo de la microestructura y de las fases presentes en el clínker fabricado a diferentes temperaturas de clinkerización. Para ello, en primer lugar, es necesario

fabricar las probetas de clínker embutido en resina acrílica y someterlo a los procesos de pulido y ataque químico. Tanto el trabajo de fabricación de las probetas, como el de pulido, ataque químico y observación al microscopio óptico se han realizado en las instalaciones del laboratorio METLAB de la Universidad de Patras (Grecia) durante una estancia de investigación en dicha universidad.

Para el proceso de embutición de los fragmentos de clínker seleccionados se utiliza una embutidora de la marca Struers® modelo Prontopress-2 (Figura 59.a). Los parámetros de embutición marcados son: calentamiento durante 8 min a una temperatura máxima de 185 ºC, enfriamiento durante 6 min y a una presión de 20 MPa. La resina utilizada para la embutición es una resina acrílica transparente de la marca Struers® modelo ClaroFast. Para la identificación del tipo de clínker que ha sido embutido (Figura 59.b), se embute en la parte superior de la probeta un papel con la nomenclatura del clínker y la temperatura de clinkerización (Figura 59.c).

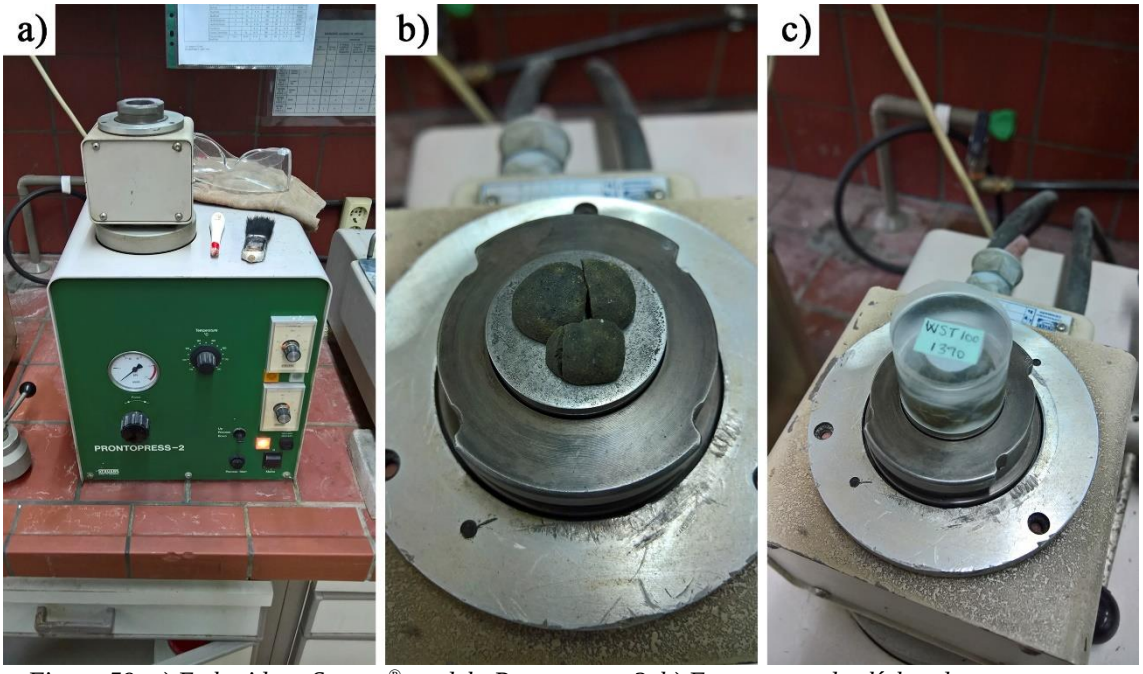


Figura 59. a) Embutidora Struers® modelo Prontopress-2, b) Fragmentos de clínker de cemento para proceso de embutición en resina y c) Probeta de resina con identificación de la muestra de clínker.

Una vez que las probetas han sido fabricadas, se procede a realizar el pulido de las mismas con la ayuda de papeles abrasivos. Para ello, se utiliza una pulidora de la marca Buehler® modelo Metaserv Motopol 12 (Figura 60.a), a la cual se le acopla un dosificador con alcohol etílico para lubricar, ya que el alcohol no reacciona con el clínker y además evita que absorba humedad del ambiente. En este caso, la pulidora posee un portamuestras (Figura 60.b) capaz de soportar el pulido simultáneo de 10 probetas bajo

las mismas condiciones. Las condiciones de pulido son de 90 N de presión y 150 rpm. Como papeles abrasivos se utilizan cuatro numeraciones diferentes de papel abrasivo con granos de carburo de silicio de la marca Struers®, concretamente las numeraciones utilizadas son 800, 1200, 2400 y 4000 (Figura 60.c). Los tiempos de pulido varían en función de la numeración del papel abrasivo utilizado, siendo para el papel de numeración 800 un tiempo total de 8 min de pulido, para el papel de numeración 1200 un tiempo total de 6 min de pulido, mientras que para los papeles de numeración 2400 y 4000 el tiempo varía en función de las observaciones que se realicen al microscopio óptico y de las necesidades de mayor o menor pulido para eliminar todas las imperfecciones.

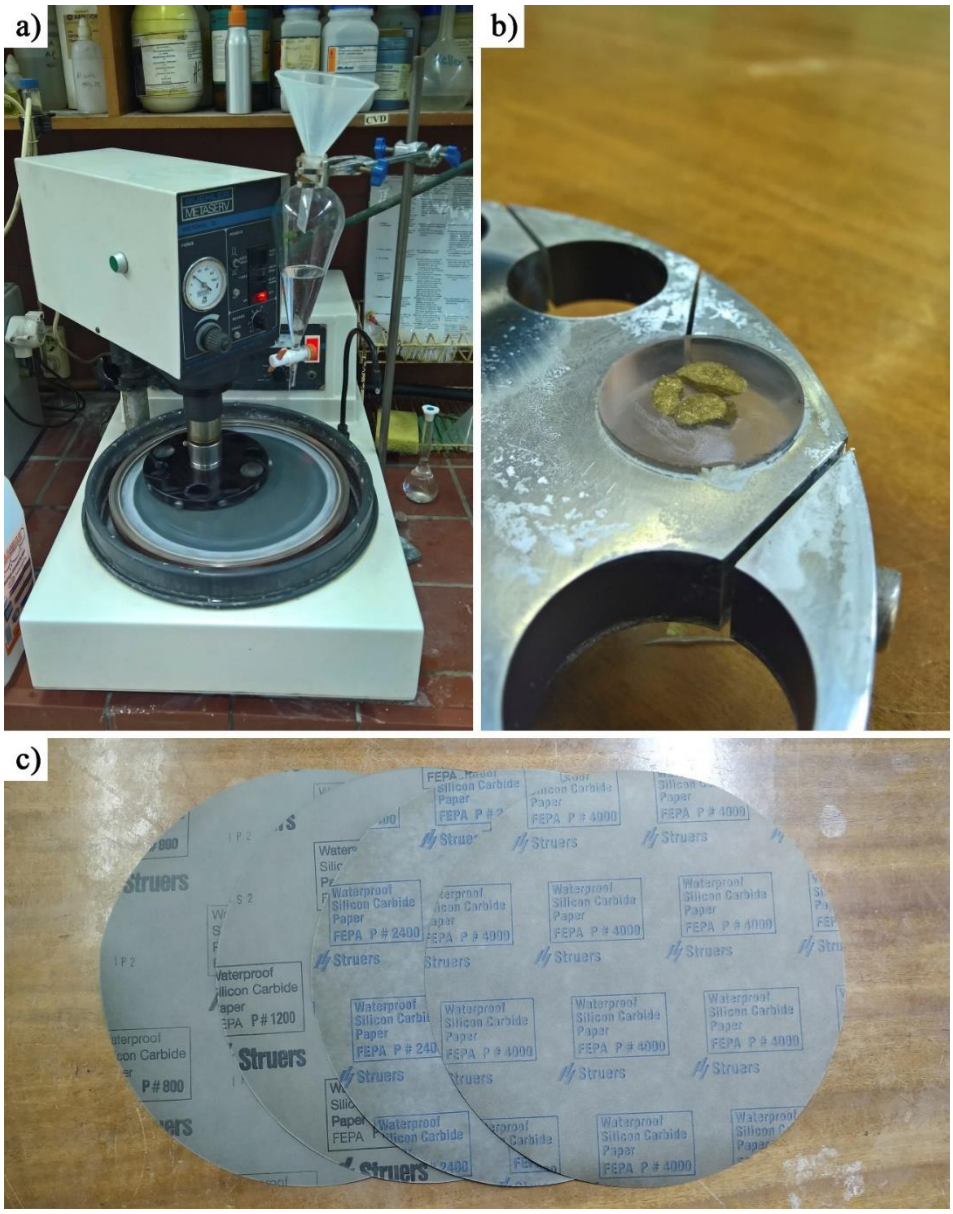


Figura 60. a) Pulidora Buehler® modelo Metaserv Motopol 12 con accesorio de dosificación de alcohol etílico, b) Detalle de sujeción de las probetas de resina en el portamuestras para el proceso de pulido y c) Papeles abrasivos de la marca Struers® con granos abrasivos de carburo de silicio de diferentes numeraciones utilizados en el proceso de pulido.

Una vez que las probetas han sido pulidas, se les realiza un ataque químico con nital 2% (Figura 61.a), que consiste en una disolución de ácido nítrico en alcohol etílico al 2%, durante 10 s para revelar las características de las fases que componen el clínker de cemento. Automáticamente, se limpia la superficie con alcohol etílico y se seca con una corriente de aire caliente, para lo que se utiliza una pistola de calor de la marca Steinel America® modelo HL1802E (Figura 61.b). Una vez que las probetas han sido preparadas y como último paso antes de empezar el trabajar con el microscopio óptico de luz reflejada, las probetas son adheridas a un portamuestras metálico que permitirá sujetar a la base del microscopio la probeta sin temor a que se desplace con algún movimiento y se pierdan las referencias establecidas. Para la sujeción al portamuestras se utiliza una goma maleable y para conseguir que la superficie de la probeta se encuentre nivelada se aplica presión con un dispositivo alineador de la marca Leitz® (Figura 61.c).

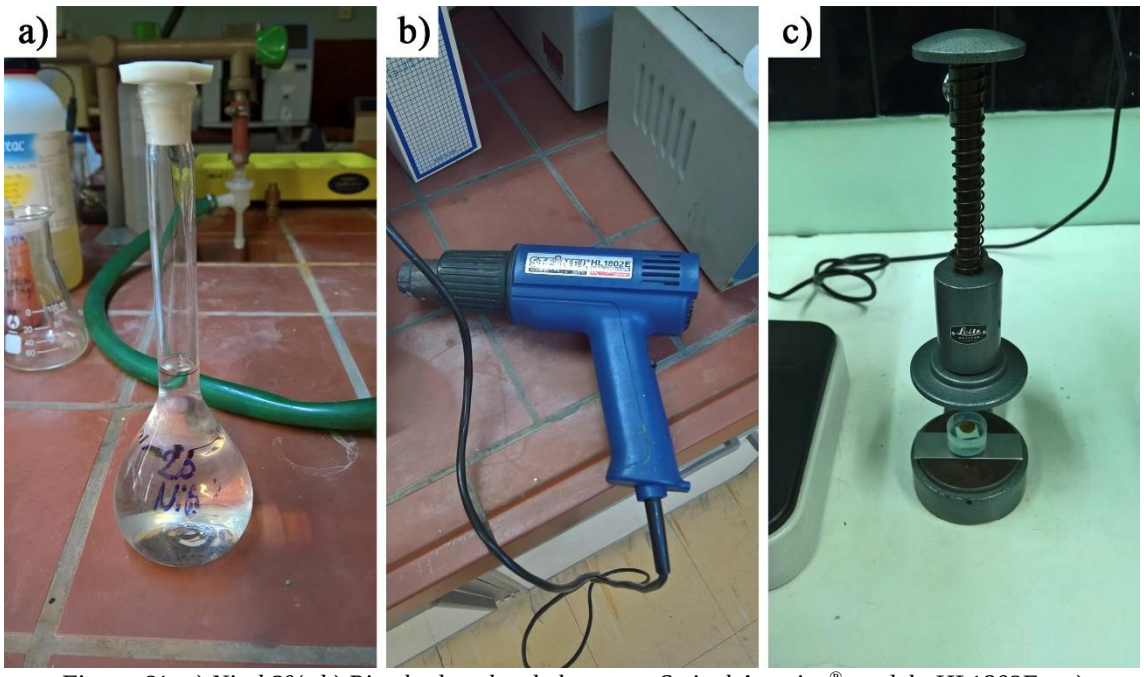


Figura 61. a) Nital 2%, b) Pistola de calor de la marca Steinel America® modelo HL1802E y c) Accesorio para ajustar y alinear las probetas al portamuestras metálico de la marca Leitz®.

Finalmente, para el estudio del desarrollo de la microestructura y de las fases presentes en el clínker fabricado a diferentes temperaturas de clinkerización, se utiliza un microscopio óptico de luz reflejada de la marca Leitz® (Figura 62.a-b) con cinco objetivos incorporados de 5, 10, 20, 50 y 100 aumentos. Los oculares que incorpora el microscopio óptico son de 10 aumentos. Adicionalmente, el microscopio incorpora una cámara digital para la obtención de micrografías de la marca Nikon®.

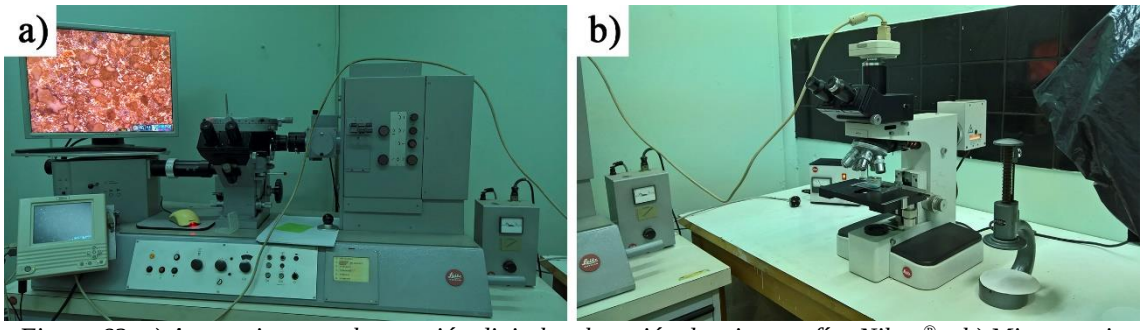


Figura 62. a) Accesorio para observación digital y obtención de micrografías Nikon® y b) Microscopio óptico de luz reflejada Leitz® con cámara digital Nikon®.

2.8.5. Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene la capacidad de producir imágenes de alta resolución con una alta magnificación, además de que permite enfocar a la vez una gran parte de la muestra. En este tipo de microscopio, los electrones son acelerados con un campo eléctrico por una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 voltios. De esta forma, los electrones acelerados salen del cañón y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, haciendo incidir en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible para obtener una mejor resolución. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Así, la energía que pierden los electrones al incidir contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios). Estos electrones secundarios son usados por el MEB para la obtención de imágenes.[223]

En el caso de la espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS), esta técnica utiliza los rayos X emitidos por la muestra cuando le incide el haz de electrones que proviene del MEB. Al ser los rayos X característicos de cada átomo, se puede conocer la distribución atómica en una parte de la muestra.

La técnica del estudio de materiales mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS) se ha utilizado en diferentes partes del presente trabajo de investigación. En el caso de las materias primas y de los subproductos industriales, se han estudiado morfológicamente las muestras en polvo y se ha realizado un análisis de la composición de diferentes zonas

de la muestra. Para el clínker de cemento fabricado a diferentes temperaturas de clinkerización, se ha realizado un estudio morfológico sobre las muestras embutidas en resina según el método indicado en la sección "2.8.4. Microscopía óptica de luz reflejada", además de un análisis y mapeo elemental de la composición de las diferentes fases. En el caso del análisis de los clínkeres finales producidos, se ha trabajado sobre dos tipos de muestras: en primer lugar, se ha comprobado el tamaño máximo de los granos de clínker molido y en segundo lugar se estudian las características morfológicas de fragmentos de clínker sin pulir procedentes del proceso de enfriamiento rápido, además del análisis de la composición de las diferentes fases observadas. Finalmente, se ha estudiado la evolución de las pastas de cemento hidratadas a diferentes días de curado, consiguiendo una mejor comprensión de los procesos de hidratación mediante el análisis de las distintas micrografías y de los espectros EDS.

Para realizar el estudio, tanto los materiales en polvo como los fragmentos de clínker y los fragmentos de pasta de cemento hidratado han sido adheridos a los portamuestras de aluminio mediante cinta de grafito. Para todas las muestras, incluyendo las probetas embutidas, se ha realizado una metalización con carbono.

El equipo utilizado, perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén, es un microscopio electrónico de barrido de alta resolución de la marca Carl Zeiss® modelo MERLIN (Figura 63), con capacidad analítica EDS y FRX de Oxford, que es un sistema de ultra-alta resolución que permite trabajar con todo tipo de muestras tanto en imagen como en análisis. Consta de un cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente. Permite una resolución máxima de la imagen en electrones secundarios (SE) de 0.8 nm a 15 kV, de 1,4 nm a 1kV y 2,4 nm a 0,2 kV. Además, permite obtener imágenes de electrones retrodispersados. El rango de potencial de aceleración está comprendido entre 0.02 V y 30 kV. La corriente del haz está comprendida entre 10 pA a 300nA. El sistema de detección de electrones está formado por los siguientes detectores: Detector de electrones secundarios situado en la cámara de muestras, SE-Everhart-Thornley, Detector de electrones secundarios de alta resolución, SE in lens, Detector de electrones retrodispersados situado en la cámara de muestras, AsB de 4 cuadrantes de estado sólido integrado en la lente de la columna GEMINI II, Detector de electrones retrodispersados de alta resolución en la columna, EsB in lens, Detector de catodoluminiscencia, CL.[224]

El software utilizado, de la marca ZEISS®, es el SmartSEM basado en Windows, el cual permite controlar todos los parámetros del equipo, así como obtener, almacenar y trabajar sobre las imágenes obtenidas. El sistema de análisis químico (microanálisis) consta de los siguientes detectores: Detector EDS, Oxford Inca Energy 350X-MAX 50, con resolución lineal de 127 eV en Mn Kα de 1 a 100.000cps. La detección y cuantificación de elementos es a partir del número atómico 4 (Berilio). El espectrómetro WDX, Oxford Inca Wave 500, con círculo de Rowland de 210 mm y rango 2θ de 33º a 135º, incluye cuatro cristales analizadores con seis posiciones intercambiables a cualquier posición. El sistema cubre un gran rango de análisis, incluyendo O y N. Los sistemas de microanálisis EDS y WDX tienen el hardware y el software integrados a través de la plataforma Oxford INCA, se controlan a través de un solo ordenador, permitiendo combinar ambas técnicas. Para realizar el microanálisis cuantitativo mediante EDS y WDX, el Centro de Instrumentación Científico Técnica de la Universidad de Jaén (CICT) cuenta con un juego de patrones, Oxford Set-2, que incluye 55 patrones. Además, el FE-SEM tiene un Sistema de Compensación de Carga por inyección de nitrógeno. Este sistema permite la observación de muestras aislantes sin recubrir utilizando detectores de electrones de alto vacío.[224]

Como accesorios portamuestras, consta de un portamuestras sencillo, un juego de dos portamuestras para trabajar con secciones delgadas pulidas en estudios petrográficos y un portamuestras tipo carrusel 9x.[224]



Figura 63. Microscopio electrónico de barrido de alta resolución de la marca Carl Zeiss® modelo MERLIN, con ordenadores y sistemas de control.[224]

2.8.6. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) proporciona información sobre las vibraciones de los enlaces químicos de los materiales. En este sentido, cada material está compuesto por moléculas que son capaces de rotar y vibrar a determinadas frecuencias. Mediante la transformada de Fourier pueden determinarse las longitudes de onda, trazando un espectro de transmitancia o absorbancia, para las que la muestra absorbe el infrarrojo. De esta forma, la técnica FTIR permite la identificación de grupos funcionales de materiales y de determinadas estructuras sólidas, en el rango espectral de 400 a 10.000 cm^{-1}.

En el caso de la técnica FTIR con reflectancia total atenuada (ATR), el ATR funciona mediante la medición de los cambios que se producen en un haz de infrarrojos reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con la muestra (Figura 64). El haz de infrarrojos se dirige a un cristal denso ópticamente, con un alto índice de refracción, en determinado ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hasta la muestra en contacto con el cristal. En las regiones del espectro de infrarrojos en las que la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenúa. El haz atenuado vuelve al cristal, sale a continuación por el extremo opuesto del cristal y se dirige al detector en el espectrómetro de infrarrojos. El detector registra el haz de infrarrojos atenuado como una señal del interferograma, la cual se puede usar para generar un espectro de infrarrojos.

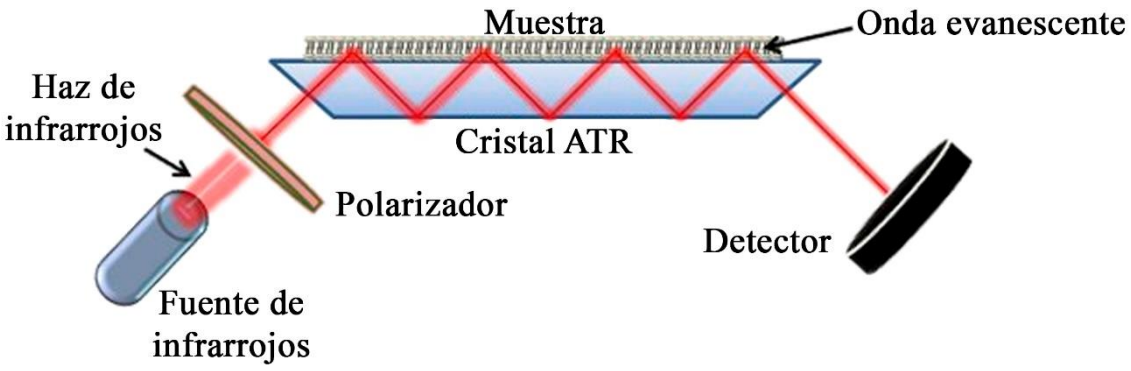


Figura 64. Representación esquemática del sistema ATR-FTIR.[225]

Para realizar las mediciones ATR-FTIR de esta investigación, se ha utilizado un espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27 de la marca Bruker® (Figura 65), con un rango espectral de 7.500 a 370 cm^{-1} (divisor del haz de KBr) de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén. Está provisto de un detector DLaTGS de alta sensibilidad y ventanas de KBr e interferómetro con alineación permanente RocksolidTM de alta estabilidad. También consta de un detector externo LN-MCT, enfriado con nitrógeno líquido y provisto de una celda de gases, para realizar medidas acoplado con el equipo de análisis termogravimétrico (TG-FTIR). Dispone de un accesorio ATR dura SamplIR que se acopla en el compartimento de muestras para medida de reflectancia total atenuada en todo tipo de muestras. El software que utiliza es el OPUS 5.0.[226]



Figura 65. Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier ATR-FTIR Bruker®, modelo Tensor 27.

2.8.7. Determinación del porcentaje de óxido de calcio libre.

La determinación del porcentaje de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar se ha realizado por duplicado, en días distintos, siguiendo el método del etilenglicol según la norma UNE 80243:2014.[227]

Para la realización del ensayo, en primer lugar se seca la muestra de clínker de cemento en una estufa de laboratorio a 105 ± 5 ºC durante 2 h, según la norma UNE 80220:2012.[228] Posteriormente, la muestra se pulveriza en un mortero de ágata hasta conseguir que el 100% pase por el tamiz de 63 µm. Esta pulverización es necesaria para

dejar libres los granos de óxido de calcio libre que puedan estar ocultos en las partículas cristalinas de silicatos.[227]

Una vez que la muestra seca y pulverizada está preparada, se pesa, en un matraz Erlenmeyer previamente secado de 250 ml una cantidad de clínker de 1,000 ± 0,005 g, con una exactitud de ± 0,0005 g. A continuación, se añaden 50 ml de etilenglicol [$HOH_2C\text{-}CH_2OH$], el cual se encuentra previamente a una temperatura de 70-75 ºC (Figura 66.a), mientras se agita el matraz en el proceso de vertido y se tapa con un tapón de goma una vez que todo el etilenglicol ha sido incorporado. Para facilitar la agitación de la mezcla, se introduce un spinner magnético y se sitúa el matraz sobre un agitador magnético con placa calefactora, manteniéndolo durante 30 min a 70-75 ºC con agitación constante[227] (Figura 66.b). El óxido de calcio libre junto con el etilenglicol forma glicolato de calcio [$(CH_2O)_2Ca$].

Pasados los 30 min, se filtra la mezcla en caliente (Figura 66.c) a través de un embudo Büchner con papel de filtro de 1-2 µm de diámetro medio de poro. El líquido de filtrado se recoge en un matraz de 300 ml, añadiendo posteriormente a este líquido 3 gotas del indicador (solución de indicador mixto de verde de bromocresol y rojo de metilo preparada en alcohol etílico al 0,15% en peso de cada uno) (Figura 67.a). A continuación, se valora el líquido filtrado junto con el indicador añadiendo una disolución de ácido clorhídrico 0,1 N. Inicialmente el líquido de filtrado junto con el indicador tendrá un color verde que virará a color rojo con la incorporación del ácido clorhídrico 0,1 N (Figura 67.b-g).

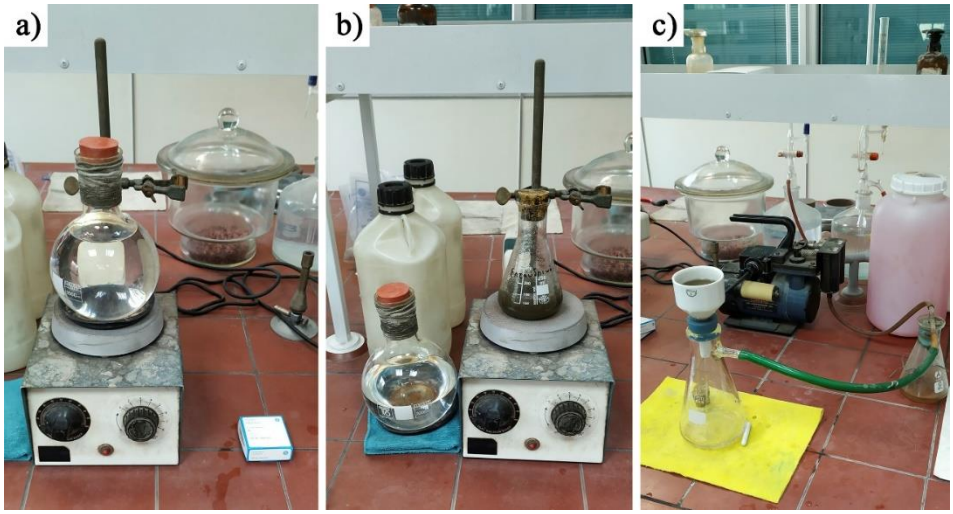


Figura 66. a) Etilenglicol a 70-75 ºC para la realización del ensayo, b) Mezcla de clínker de cemento y etilenglicol en agitación a 70-75 ºC sobre agitador magnético con placa calefactora y c) Sistema de filtrado con bomba de vacío, embudo Büchner con papel de filtro y matraz de recogida del líquido de filtrado.

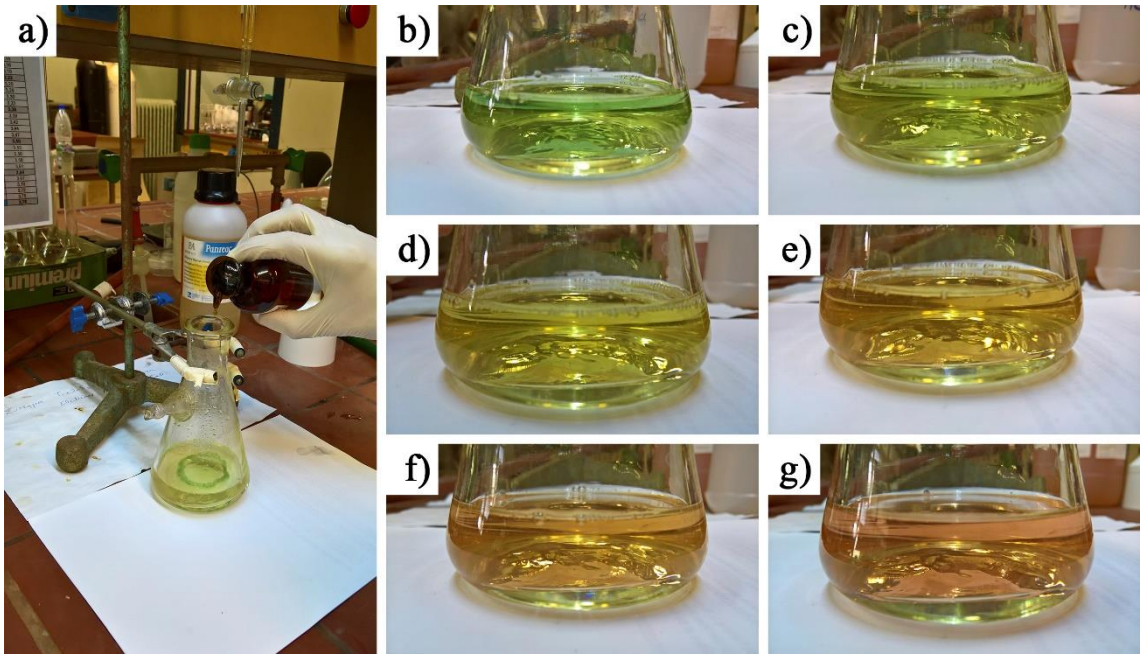


Figura 67. a) Proceso de adición del indicador al matraz con líquido de filtrado, b) color verde del líquido de filtrado con el indicador, c) color verde-amarillo del líquido de filtrado con el indicador y HCl 0,1 N, d) color amarillo del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N, e) color amarillo oscuro del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N, f) color amarillo-naranja del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N y g) color naranja-rojo del líquido de filtrado con el indicador y mayor cantidad de HCl 0,1 N.

El contenido de óxido de calcio libre, referido a la muestra de clínker de cemento seco, se calcula mediante la Ecuación 17, donde V_2 es el volumen consumido de la disolución de ácido clorhídrico (0,1 N) en ml, F es el factor de equivalencia en CaO de la disolución 0,1 N de ácido clorhídrico, en g de CaO por ml consumido de dicha disolución, y m_2 es la masa de la muestra de clínker de cemento, en g:[227]

$$CaO\ libre, \%\ en\ masa = 100 * \frac{V_2 * F}{m_2} \text{ (Ecuación 17)}^{[227]}$$

2.8.8. Determinación del pH.

Para la determinación del pH del clínker de cemento y de las pastas de cemento se ha utilizado un peachímetro modelo BASIC 20 de la marca CRISON® (Figura 68). Las pastas de clínker y de cemento se preparan con agua destilada y la cantidad calculada para el agua de consistencia normal. Todas las mediciones se han realizado por triplicado.



Figura 68. Peachímetro modelo BASIC 20 de la marca CRISON®.

2.8.9. Determinación de la densidad real.

La determinación de la densidad real de los clínkeres finales se ha realizado siguiendo lo establecido en la norma UNE 80103:2013.[229] El método de la determinación de la densidad real mediante el volumenómetro de Le Chatelier (Figura 69) consiste en colocar una masa conocida de material seco, en este caso clínker de cemento, en el interior de un volumenómetro de Le Chatelier que previamente se encuentra lleno de líquido hasta un nivel marcado. Según la norma UNE 80220:2012,[228] el material debe de estar desecado durante 2 h a 105 ± 2 ºC. El líquido que se utiliza para llenar el volumenómetro de Le Chatelier debe tener la característica de que no reaccione con el material a ensayar, en este caso clínker de cemento. Para ello, el líquido que se ha utilizado en esta investigación ha sido queroseno libre de agua (Figura 69), con una densidad mayor de 0,7 g/cm^3 y a 23 ± 2 ºC.

Una vez que el clínker de cemento se introduce en el volumenómetro de Le Chatelier lleno de líquido, este hace que el líquido se desplace hasta un segundo nivel que queda situado dentro de una escala graduada. La diferencia entre la lectura del valor inicial y final de la escala en la que se ha situado el líquido permite conocer el volumen de la masa del clínker de cemento. Esta determinación del volumen de la masa del clínker de cemento se debe realizar dos veces.

Para calcular la densidad real del clínker, ρ, se divide la masa de cemento por el volumen desplazado según la Ecuación 18, donde m es la masa del clínker de cemento, en g, y v es el volumen desplazado, en cm^3:

$$\rho(g/cm^3) = \frac{m}{v}$$ (Ecuación 18)[229]



Figura 69. Volumenómetro de Le Chatelier y queroseno utilizados para la determinación de la densidad real.

2.8.10. Determinación del área superficial específica.

La determinación del área superficial específica (cm^2/g) de los clínkeres de cemento se ha realizado mediante el método de permeabilidad al aire (método Blaine), siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN 196-6:2019.[230]

El ensayo se basa en el tiempo que tarda una cantidad fija de aire en pasar a través de una capa compactada de clínker de cemento de dimensiones y porosidades especificadas. Ya que este método es más comparativo que absoluto, se necesita una muestra de referencia con superficie específica conocida para la calibración del aparato de medida.[230]

Los diferentes aparatos que se necesitan para calcular el área superficial específica mediante el método Blaine son: célula de permeabilidad formada por un cilindro recto y rígido de dimensiones determinadas y fabricado en acero inoxidable austenítico (Figura 70.a), disco perforado de metal no corroíble (Figura 70.b), émbolo, manómetro de vidrio

de borosilicato conforme a la norma ISO 4803:1978[231] relleno de líquido manométrico (Figura 70.c) y cronómetro.[230]

Para realizar el ensayo, en primer lugar se comprueba que la temperatura del laboratorio se encuentre a 20 ± 2 ºC y con una humedad relativa no superior al 65%. La muestra de clínker de cemento a ensayar se debe agitar durante 2 min previamente a la realización del ensayo para dispersar los grumos que pueda contener. Una vez que los materiales y el laboratorio se encuentran preparados, se inserta la superficie cónica de la célula dentro de la cavidad en la parte superior del manómetro, utilizando un poco de grasa ligera para asegurar una junta estanca. Posteriormente se cierra la parte superior del cilindro con un tapón adecuado y se abre la llave de paso. Con una leve aspiración, se eleva el nivel del líquido manométrico hasta la línea más alta grabada en el manómetro y se cierra la llave de paso, permaneciendo el nivel del líquido manométrico constante. A continuación, se quita el tapón de la parte superior del cilindro y el líquido manométrico empezará a fluir. En el momento en el que el líquido manométrico alcance la segunda línea grabada se pone en marcha el cronómetro, parándolo en el momento en el que el líquido manométrico alcance la tercera línea grabada. Se registra el tiempo con una aproximación de 0,2 s y la temperatura con una aproximación de 1 ºC.[230]

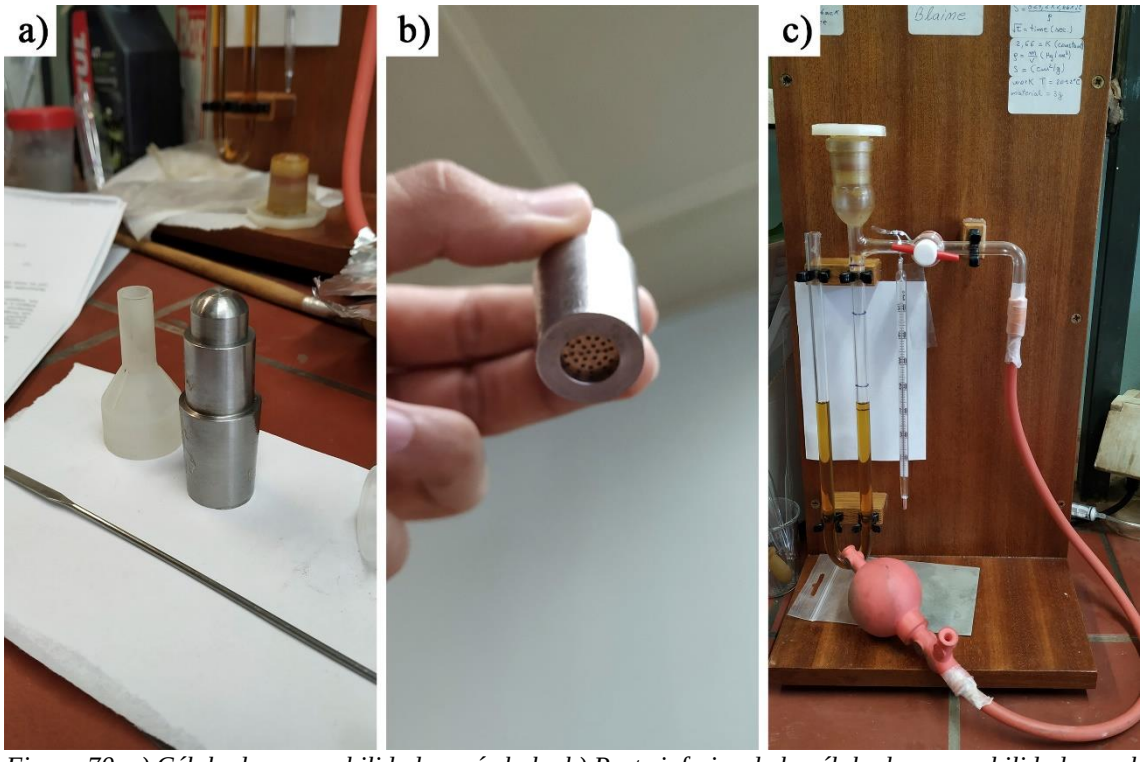


Figura 70. a) Célula de permeabilidad con émbolo, b) Parte inferior de la célula de permeabilidad con el disco perforado y c) Manómetro con líquido manométrico.

El área superficial específica, S, expresada en cm^2/g, se calcula mediante la Ecuación 19, donde K es la constante del aparato, e es la porosidad de la capa, t es el tiempo medido (s), ρ es la densidad real del clínker de cemento (g/cm^3) y η es la viscosidad del aire a la temperatura de ensayo, en Pascales segundo (Pa·s):[230]

$$S = \frac{K}{\rho} * \frac{\sqrt{e^3}}{(1-e)} * \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{10*\eta}}$$ (Ecuación 19)[230]

2.8.11. Proceso de molienda.

La molienda del clínker de cemento hasta la finura deseada, calculada mediante el método Blaine, se ha realizado en tongadas de ~ 100 g (Figura 71.a), para conseguir una molienda del material homogéneo entre cada una de ellas. Para el proceso de molienda se ha utilizado un molino de discos vibratorio con recipiente y discos de acero templado que se encuentra en el laboratorio METLAB de la Universidad de Patras (Grecia). Las tongadas de ~ 100 g de clínker de cemento, con el tamaño original de los fragmentos provenientes del proceso de enfriamiento rápido (Figura 71.b), se introducen entre los discos de acero templado. Tras el tiempo de molienda necesario, ajustado por el método Blaine, se obtiene un clínker final de área superficial específica de 3.800 ± 100 cm^2/g (Figura 71.c). Este procedimiento se reproduce hasta que la totalidad del clínker de cemento ha sido molido al tamaño de partícula necesario.



Figura 71. Molienda del clínker de cemento: a) Pesada de la tongada de ~ 100 g, b) Fragmentos de clínker de cemento en el recipiente de molienda junto con los discos de acero templado y c) Clínker de cemento tras el proceso de molienda.

2.8.12. Evaluación de la lixiviación de componentes inorgánicos.

Para la evaluación de la lixiviación de los componentes inorgánicos de los clínkeres de cemento se utiliza el método 1311 Toxicity Characteristic Leaching

Procedure (TCLP) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA).[232]

Para la realización del análisis, en primer lugar, hay que preparar una solución lixiviante según el procedimiento que marca la norma: a 500 ml de agua destilada se agregan 5,7 ml de ácido acético glacial [CH_3-COOH] y 64,3 ml de NaOH 1N. Esta disolución se lleva a un volumen de 1 l de agua destilada y se mide el pH, que debe ser de 4,93 ± 0,05.[232]

Para la realización del test TCLP, se requiere de 5 g de clínker de cemento seco y con una granulometría que, en este caso, será la misma que se ha establecido anteriormente tras el proceso de molienda. Una vez que se han pesado los 5 g de clínker de cemento en un matraz Erlenmeyer seco, se añaden 100 ml de solución lixiviante y se mantiene el conjunto en agitación durante 18 ± 2 h a temperatura ambiente de 23 ± 2 ºC, empleando un spinner magnético y un agitador magnético. La velocidad de giro durante todo el tiempo de agitación ha sido de 30 ± 2 rpm. Transcurrido este tiempo de agitación, se filtra el conjunto y se almacena el líquido filtrado para su análisis posterior.

El equipo utilizado para el análisis del líquido filtrado es un espectrómetro ICP-MS modelo 7900 de la marca Agilent® (Figura 72), perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén. Este equipo permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo de la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un amplio rango de concentraciones, desde ppt hasta cientos de ppm, dependiendo del elemento a analizar, en soluciones acuosas y orgánicas.[233]

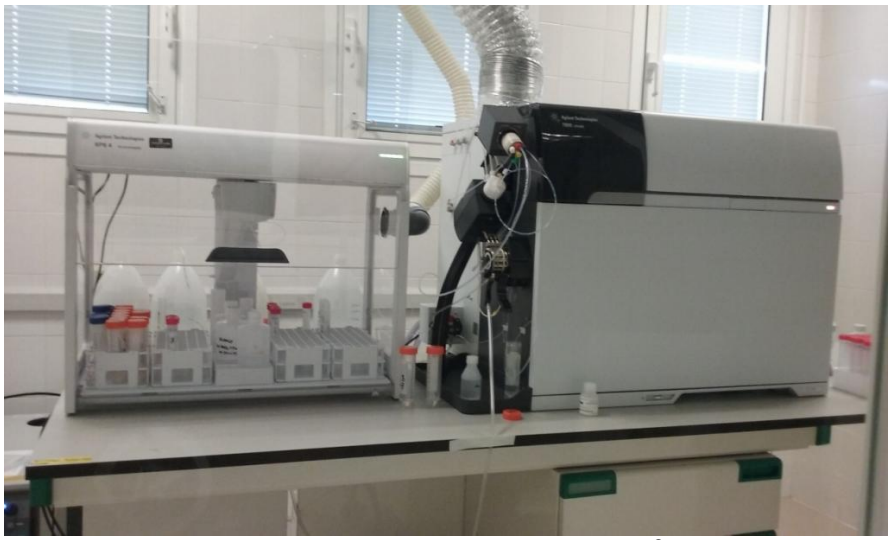


Figura 72. Espectrómetro ICP-MS modelo 7900 de la marca Agilent® perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén.[233]

2.8.13. Determinación del agua de consistencia.

La determinación del agua (%) necesaria para la obtención de la consistencia normal del cemento, utilizando el aparato de Vicat, se ha realizado siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN 196-3:2017.[234]

Este ensayo se fundamenta en que la pasta de cemento de consistencia normal tiene una resistencia especificada a la penetración de una sonda normalizada, por lo que es necesario determinar la cantidad de agua requerida para conocer dicha consistencia mediante sucesivos ensayos de penetración en pastas con diferentes contenidos de agua.[234]

Para realizar este ensayo, es necesario que el laboratorio en el que se van a preparar y ensayar las probetas se encuentre a 20 ± 2 ºC y con una humedad relativa mínima del 50%. Los equipos utilizados, así como el agua y el cemento también deben estar a una temperatura de 20 ± 2 ºC.

Para la preparación de las pastas de cemento, los equipos y materiales necesarios son (Figura 73.a): balanza, bureta o probeta graduada con precisión de ± 1 ml, amasadora conforme a la norma EN 196-1, agua destilada, cronómetro, cemento y rascador de plástico. Hay que indicar que el procedimiento de fabricación de las pastas de cemento será común para el resto de los ensayos, con la única diferencia de la cantidad de agua añadida en función de los resultados de este análisis.

Para amasar la pasta de cemento, se pesan en recipientes diferentes en una balanza 500 ± 1 g de cemento y una cantidad de agua inicial, por ejemplo 125 g. Una vez que todo el material está preparado, y con la amasadora en posición de funcionamiento, se vierte el agua y cemento dentro del recipiente de la amasadora en un tiempo máximo de 10 s. El momento en el que entran en contacto el agua y el cemento se anota como “tiempo cero”, ya que se tiene en cuenta para controlar los tiempos de fraguado. Inmediatamente después del vertido, se pone en marcha la amasadora a velocidad lenta (Tabla 18). A los 90 s de amasado se detiene la amasadora durante 30 s, retirando mediante una espátula de goma toda la masa que se ha quedado adherida a las paredes laterales y al fondo del recipiente, colocándola en el medio del mismo. A continuación, se reanuda el amasado durante 90 segundos a velocidad lenta. En total, el tiempo de amasado es de 3 min.[234]

Una vez que ha concluido el tiempo total de amasado de la pasta de cemento, inmediatamente se transfiere la pasta al molde de Vicat (Figura 73.b) ligeramente engrasado, que en este caso está fabricado en latón, es cilíndrico y con unas dimensiones de 40,0 ± 0,2 mm de altura y 75 ± 10 mm de diámetro interno. En la parte inferior del molde de Vicat se sitúa una placa base, en este caso de vidrio plano de 2,5 mm (Figura 73.b), ligeramente engrasada. Es necesario llenar el molde hasta rebosar sin compactación ni vibración excesivas, eliminando los huecos de la pasta mediante ligeros golpes con la palma de la mano sobre el molde. A continuación, se quita el exceso de pasta con un movimiento de serrado suave con un utensilio de borde recto, dejando una superficie superior lisa.[234]

Para la determinación del agua de consistencia de las pastas de cemento se utiliza el aparato de Vicat manual (Figura 73.b), provisto de una sonda que debe de ser de un material no corroíble y con una forma cilíndrica recta, de 45 mm mínimo de longitud efectiva y 10,00 ± 0,05 mm de diámetro. La masa total de las partes móviles del conjunto debe de ser de 300 ± 1 g.[234]

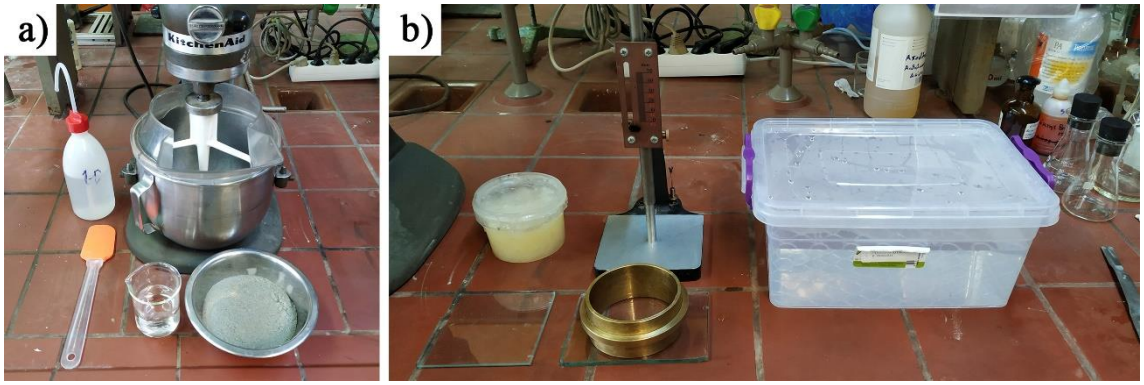


Figura 73. a) Equipos y materiales para la fabricación de la pasta de cemento y b) Equipos necesarios para realizar el ensayo de determinación del agua de consistencia del cemento.

El ensayo consiste en ajustar el aparato de Vicat manual junto con sonda, bajando la misma hasta que esté en contacto con la placa base que se vaya a utilizar y ajustando posteriormente la puesta a cero en la escala. Posteriormente se levanta la sonda hasta la posición de espera (Figura 74.a) y se sitúa el molde con la pasta de cemento y la placa base bajo la sonda de forma centrada. A continuación, se baja la sonda hasta que entre en contacto con la pasta de cemento (Figura 74.b), se espera 1 o 2 s en esa posición y se sueltan rápidamente las partes móviles, penetrando la sonda en la pasta de cemento de forma vertical. El proceso de liberación de la sonda se debe realizar 4 min ± 10 s después del tiempo de referencia cero. Tras al menos 5 s después del fin de la penetración, o 30 s

después de la liberación de la sonda, se lee la escala. Esta medición indica la distancia entre la cara inferior de la sonda y la placa base.[234]

El ensayo deberá repetirse con pastas preparadas con diferentes cantidades de agua, hasta encontrar una que produzca una distancia de 6 ± 2 mm entre la sonda y la placa base. El agua de la pasta que produzca este resultado se anota con una aproximación del 0,5% como el agua para la obtención de la consistencia normal.[234]

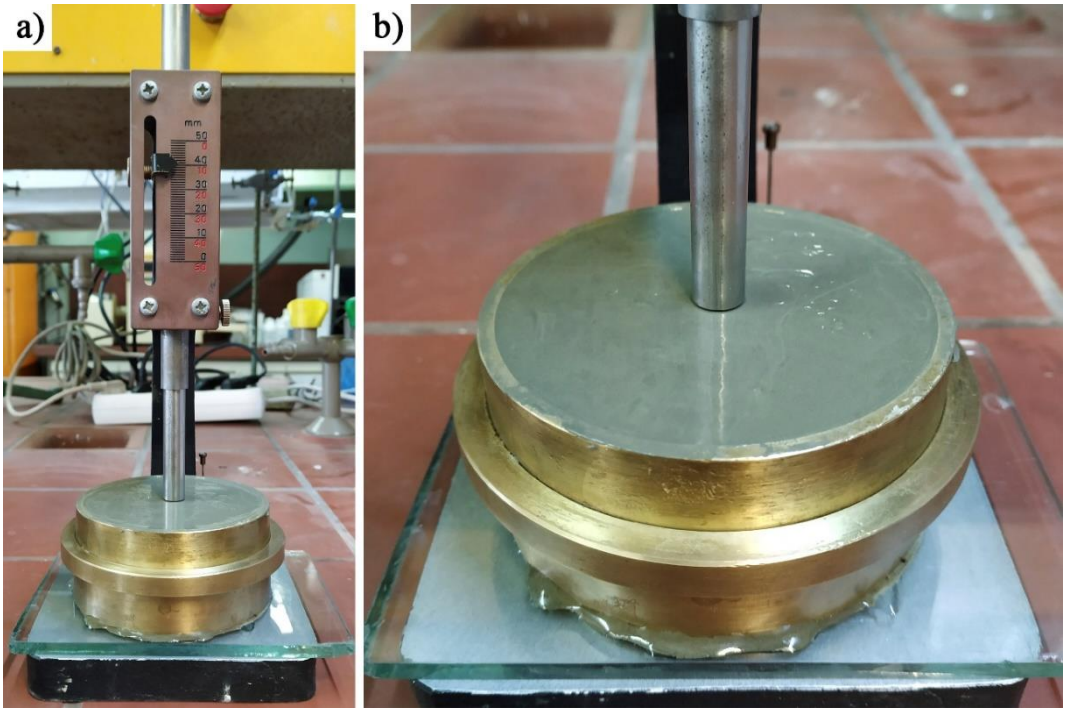


Figura 74. a) Aparato de Vicat manual con sonda para ensayo de consistencia normal y con probeta de pasta de cemento y b) Detalle de la zona de ensayo con la sonda para ensayo de consistencia normal sobre la pasta de cemento.

2.8.14. Determinación del tiempo de fraguado.

La determinación del tiempo de principio de fraguado (min) y del tiempo de final de fraguado (h), utilizando el aparato de Vicat manual, se ha realizado siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN 196-3:2017.[234]

Es importante indicar que los pasos para la preparación de la pasta de cemento con la que realizar el ensayo son los establecidos en el ensayo para la determinación de la consistencia normal del cemento descritos en el apartado anterior.

Para la determinación del tiempo de principio de fraguado, se quita del aparato de Vicat manual la sonda y se sustituye por una aguja de acero, de forma de cilindro recto y con una longitud efectiva de, al menos, 45 mm y un diámetro de 1,13 ± 0,05 mm.[234]

Para la realización de este ensayo, la masa total de las partes móviles debe ser de 300 ± 1 g y el movimiento debe ser exactamente vertical. Una vez que se ha fabricado la pasta de cemento con las indicaciones dadas anteriormente, se llena el molde de Vicat y se introduce el molde lleno junto con la placa base en un contenedor. Posteriormente se llena el contenedor de agua hasta que la superficie de la pasta de cemento esté sumergida mínimo 5 mm y se almacena el conjunto en una cámara de temperatura controlada a 20 ± 1 ºC.[234]

Para realizar la medición, el molde y la placa base se sitúan en el aparato de Vicat debajo de la aguja (Figura 75.a). A continuación, se baja la aguja hasta que entre en contacto con la pasta de cemento (Figura 75.b), se espera 1 o 2 s en esa posición y se sueltan rápidamente las partes móviles, penetrando la aguja en la pasta de cemento de forma vertical. Cuando haya terminado la penetración, o 30 s después de la liberación de la aguja, se lee la escala. Esta medición indica la distancia entre el extremo de la aguja y la placa base.[234]

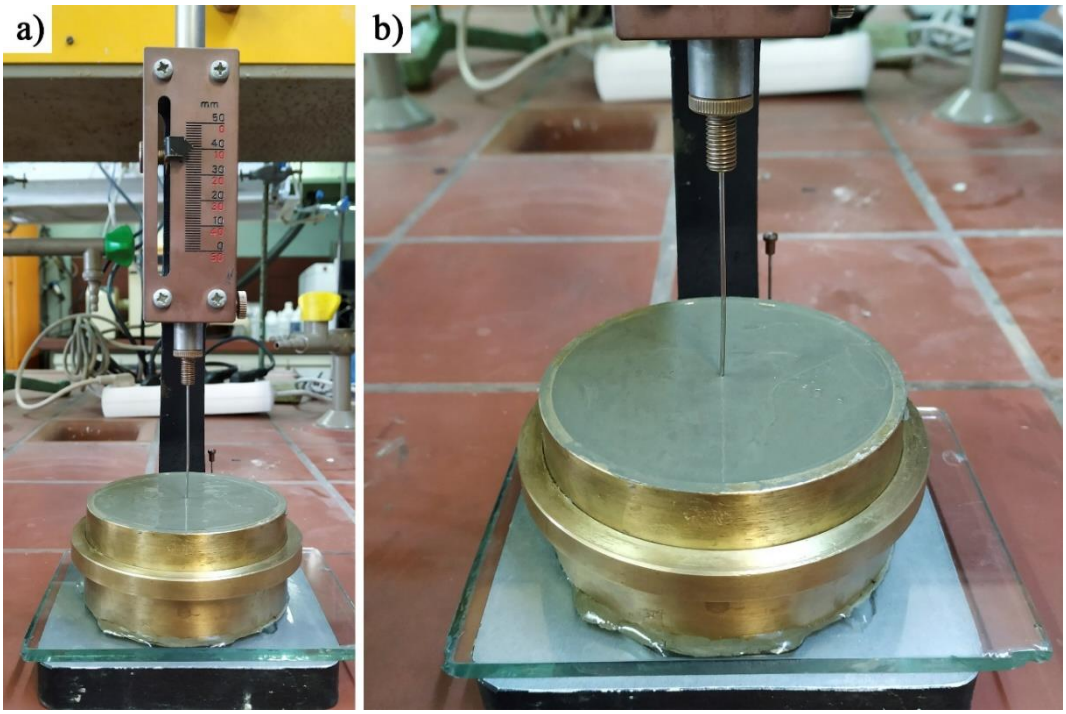


Figura 75. a) Aparato de Vicat manual con aguja para ensayo de principio de fraguado y con probeta de pasta de cemento y b) Detalle de la zona de ensayo con la aguja para ensayo de principio de fraguado sobre la pasta de cemento.

El ensayo deberá repetirse sobre la misma probeta en posiciones separadas como mínimo 8 mm del borde del molde y a 5 mm de distancia entre penetraciones, aunque siempre hay que guardar una distancia de mínimo 10 mm a la última posición. Entre las distintas mediciones, se mantiene la probeta en la cámara de temperatura controlada.[234]

Será necesario repetir el ensayo hasta que la distancia entre la aguja y la placa base sea de 6 ± 3 mm, anotando el tiempo transcurrido entre el tiempo cero y el tiempo de realización del ensayo, medido al minuto más cercano. Este tiempo es el tiempo de principio de fraguado del cemento.[234]

Para la determinación del tiempo de final de fraguado, se quita del aparato de Vicat manual la aguja de medición del tiempo de principio de fraguado y se sustituye por una aguja con dispositivo anular de sujeción de diámetro aproximado de 5 mm. Para la realización de este ensayo, la masa total de las partes móviles debe ser de 300 ± 1 g y el movimiento debe ser exactamente vertical.[234]

Para este ensayo se utiliza la misma probeta de pasta de cemento fabricada para el ensayo del principio de fraguado, dándole la vuelta y efectuando los nuevos ensayos de final de fraguado sobre la cara que anteriormente se encontraba en contacto con la placa base. Al igual que en el ensayo anterior, se sumerge el molde y la placa base en el contenedor de agua y se almacena en la cámara de temperatura controlada a 20 ± 1 ºC.[234]

Para realizar la medición, el molde y la placa base se sitúan en el aparato de Vicat debajo de la aguja con dispositivo anular de sujeción (Figura 76.a). A continuación, se baja la aguja con dispositivo anular de sujeción hasta que entre en contacto con la pasta de cemento (Figura 76.b), se espera 1 o 2 s en esa posición y se sueltan rápidamente las partes móviles, penetrando la aguja en la pasta de cemento de forma vertical. Cuando haya terminado la penetración, o 30 s después de la liberación de la aguja, se lee la escala.[234]

El ensayo deberá repetirse sobre la misma probeta en posiciones separadas como mínimo 8 mm del borde del molde y a 5 mm de distancia entre penetraciones, aunque siempre hay que guardar una distancia de mínimo 10 mm a la última posición. Entre las distintas mediciones, se mantiene la probeta en la cámara de temperatura controlada.[234]

Será necesario repetir el ensayo hasta que, al liberar la aguja, ésta solo penetre 0,5 mm en la pasta por primera vez. Este es el tiempo al cabo del cual el accesorio anular marca la probeta por primera vez. El tiempo final de fraguado se debe confirmar repitiendo la medida en otras dos posiciones.[234]

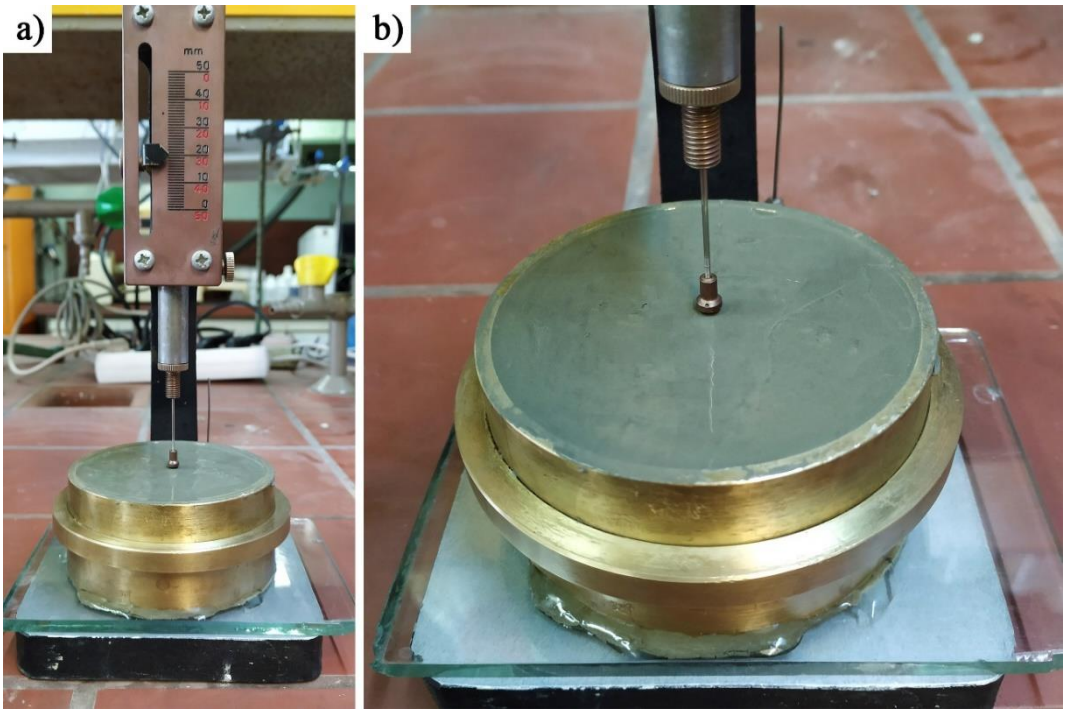


Figura 76. a) Aparato de Vicat manual con aguja con dispositivo anular de sujeción para ensayo de final de fraguado y con probeta de pasta de cemento y b) Detalle de la zona de ensayo con la aguja con dispositivo anular de sujeción para ensayo de final de fraguado sobre la pasta de cemento.

2.8.15. Determinación de la estabilidad a volumen.

La determinación de la estabilidad a volumen se ha realizado siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN 196-3:2017.[234]

En este caso, para la realización del ensayo se utiliza el denominado equipo de Le Chatelier, el cual consiste en un molde de latón con agujas indicadoras (Figura 77.a). Además, para cada molde se necesitan dos placas de material impermeable para la base y para la cubierta.[234]

Para realizar el ensayo, se prepara una pasta de cemento de consistencia normal y se rellenan inmediatamente después de fabricar la pasta de cemento dos moldes de Le Chatelier ligeramente engrasados, sin compactación. Para este procedimiento, el molde de Le Chatelier estará situado sobre la placa base ligeramente engrasada. Durante el llenado, se evita que la ranura del molde se abra de forma accidental aplicando una ligera presión con los dedos o con una goma elástica. Una vez que el molde está relleno de pasta de cemento, se cubre con la placa de cubierta ligeramente engrasada, se añade peso en la parte de cubierta hasta conseguir al menos 75 g (Figura 77.b), y se coloca inmediatamente en la cámara húmeda durante 24 h ± 30 min a 20 ± 1 ºC y a una humedad relativa mínima del 90%.[234]

Una vez pasadas las 24 h ± 30 min, se mide la distancia entre las puntas de las agujas de los moldes (A), con una aproximación de 0,5 mm. Posteriormente se calienta el molde gradualmente hasta ebullición en un baño de agua durante 30 ± 5 min y se mantiene el baño a la temperatura de ebullición durante 3 h ± 5 min (Figura 77.c). Una vez transcurrido este tiempo de ebullición, se mide la distancia entre las puntas de las agujas de los moldes (B), con una aproximación de 0,5 mm (Figura 77.d).[234]

Posteriormente, se retiran las probetas del calor y se dejan enfriar a la temperatura del laboratorio. Una vez que las probetas están a temperatura ambiente, se mide la distancia entre las puntas de las agujas de los moldes (C), con una aproximación de 0,5 mm.[234]

Para calcular la expansividad, se calcula la diferencia entre las medidas C-A, al milímetro más próximo.[234]

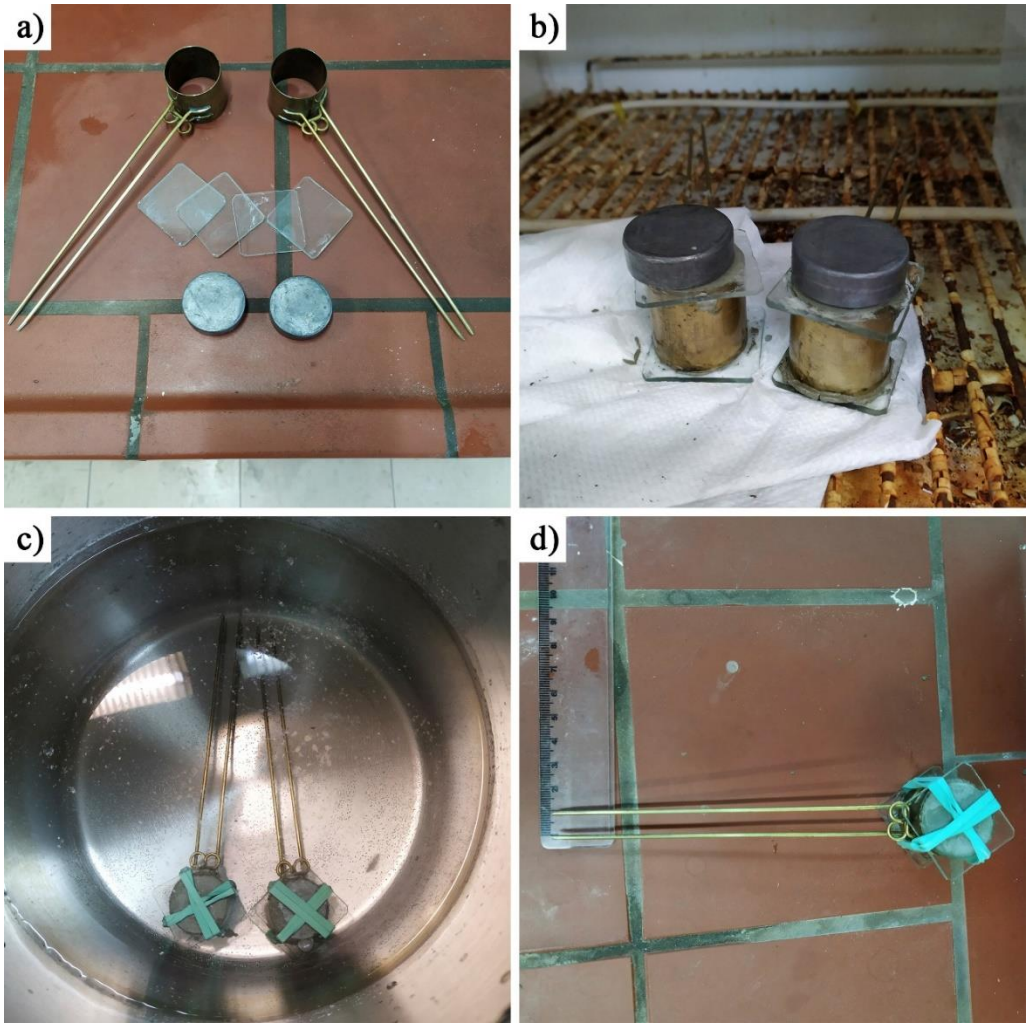


Figura 77. a) Equipo de Le Chatelier junto con las placas impermeables y el peso adicional, b) Moldes de Le Chatelier dentro de la cámara húmeda con peso adicional en la cubierta, c) Moldes de Le Chatelier sumergidos en el baño a la temperatura de ebullición y d) Proceso de medición de la distancia entre las puntas de las agujas.

2.8.16. Determinación de la resistencia mecánica a la compresión.

Los ensayos de resistencia mecánica a la compresión se han realizado siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN 196-1:2018.[215]

Para realizar el ensayo, en primer lugar, es necesario fabricar las probetas de mortero necesarias, 3 por cada día de curado, siguiendo lo establecido en la sección "2.7. Fabricación de las probetas de mortero de cemento". Dichas probetas se han curado según el procedimiento que indica la norma UNE-EN 196-1:2018[215] a los tiempos de 1, 2, 3, 7, 28 y 90 días. Transcurridos los días de curado, se ha procedido a ensayar las probetas para determinar su resistencia mecánica a la compresión.[215]

Se ha utilizado una máquina de ensayo de resistencia a la compresión modelo TONICOMP III de la marca TONI TECHNIK® Figura 78.a, con carga máxima de 300 kN, perteneciente al laboratorio de ensayo de materiales y calidad que la sociedad mercantil TITAN GREECE posee en Patras (Grecia). Esta máquina de ensayo de resistencia a la compresión cumple con las características necesarias marcadas en la norma UNE-EN 196-1:2018,[215] como es la precisión de ± 1,0% de la carga registrada en las 4/5 partes superiores del rango utilizado, verificado de acuerdo a la norma EN ISO 7500-1, así como una velocidad de aumento de la carga de 2.400 ± 200 N/s hasta la rotura. Además, posee acoplado un dispositivo de compresión para ajustar la transmisión de la carga de la máquina a las superficies de compresión de la probeta de mortero.[215]

Antes de realizar el ensayo de resistencia mecánica a la compresión, es necesario dividir las probetas curadas en dos semiprismas independientes, para lo que se utiliza la máquina indicada en la Figura 78.b. A continuación, se centra cada semiprisma lateralmente con relación a los platos de la máquina a ± 0,5 mm, y longitudinalmente de forma que la base del prisma no sobresalga de las placas auxiliares más de unos 10 mm. Posteriormente se aumenta la carga de forma uniforme a una velocidad de 2.400 ± 200 N/s hasta la rotura.[215]

La resistencia mecánica a la compresión (R_c), expresada en MPa, se calcula mediante la Ecuación 20, donde F_c es la carga máxima de rotura en N y 1.600 es la superficie de los platos o placas auxiliares, expresado en mm^2. El resultado final será la media aritmética de los seis resultados individuales.[215]

$$R_c = \frac{F_c}{1.600}$$ (Ecuación 20)[215]

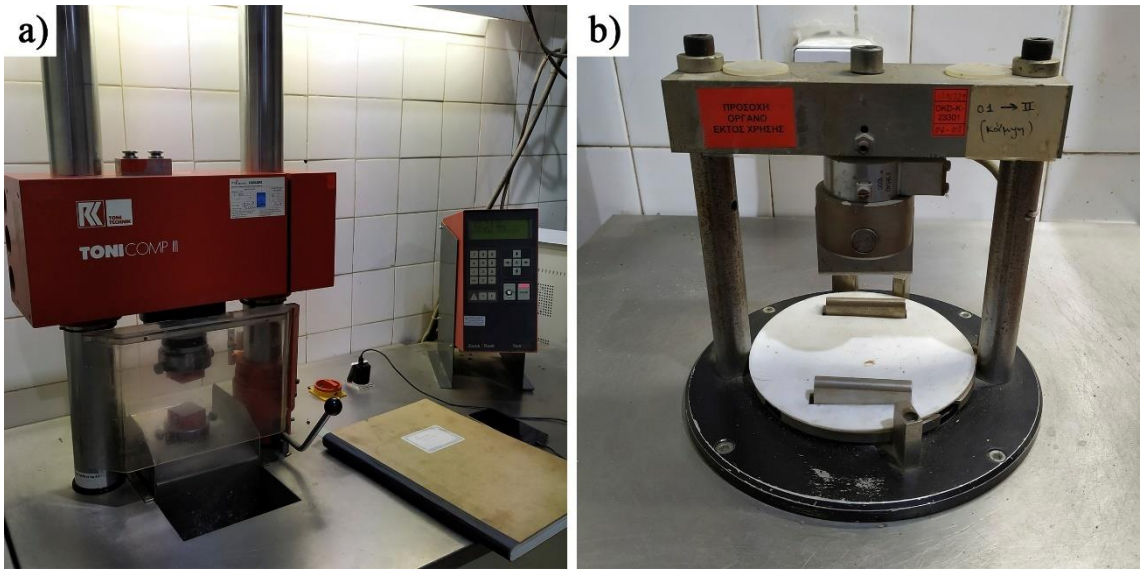


Figura 78. a) Máquina de ensayo de resistencia a la compresión modelo TONICOMP III de la marca TONI TECHNIK® y b) Dispositivo para dividir las probetas de mortero en dos semiprismas.

2.8.17. Determinación de la resistencia a la carbonatación del cemento.

La determinación de la resistencia a la carbonatación del cemento se ha realizado siguiendo el método de la fenolftaleína, tal y como se indica en la norma UNE-EN 14630:2007.[235]

Este ensayo es apropiado para medir la profundidad de la capa carbonatada situada cerca de la superficie del hormigón endurecido. En este caso, el ensayo se ha realizado sobre las probetas de mortero de cemento inmediatamente después de la realización del ensayo de resistencia mecánica a la compresión.

Para realizar el ensayo, es necesario preparar una disolución que contenga 1 g del indicador fenolftaleína, disuelto en 70 ml de alcohol etílico y diluido con 100 ml de agua destilada.[235]

Una vez que las probetas de mortero han sido ensayadas para conocer su resistencia mecánica a la compresión, en la cara interna original de la probeta de mortero en el momento previo a su división en dos semiprismas, se depositan unas gotas de la

disolución del indicador que cubran toda la superficie disponible, de forma que se compruebe si el indicador cambia de color en función del pH.

2.8.18. Determinación de la conductividad térmica.

La determinación de la evolución de la conductividad térmica en las pastas hidratadas de cemento se ha realizado según la norma UNE-EN 12664:2002.[236]

Para ello, se ha utilizado un equipo medidor de flujo de calor de la marca TA Instruments-Waters LLC® modelo FOX 50 (Figura 79), perteneciente a los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén.

Para la realización de este ensayo, es necesario preparar probetas de pasta de cemento de consistencia normal de dimensiones 32x32x1,5 mm, las cuales son curadas en las mismas condiciones que las probetas de mortero de cemento y ensayadas a las edades de curado de 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días. Todas las mediciones de conductividad térmica (W/mK) de las pastas de cemento han sido realizadas por duplicado.



Figura 79. Medidor de flujo de calor de la marca TA Instruments-Waters LLC® modelo FOX 50, utilizado para la determinación de la conductividad térmica de las pastas de cemento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

3

3.1. Caracterización de materias primas y subproductos industriales.

Una vez que todas las materias primas y subproductos industriales han sido sometidos a los procesos de secado, molienda y tamizado, se realizan los ensayos necesarios para su caracterización inicial siguiendo los métodos experimentales descritos en la sección correspondiente.

3.1.1. Composición química (FRX).

Los resultados de la composición química de las materias primas y de los subproductos industriales, expresados en óxidos, determinados por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), así como la pérdida por ignición (LOI) o calcinación a 1.000 ºC, se presentan en las Tabla 19-21.

Las calizas (Tabla 19) están compuestas principalmente por óxido de calcio, con valores que varían entre el 34,54% en peso de la caliza ANAYA (C_A) y el 46,54% de la caliza TITAN (C_T), observando que entre las dos fracciones obtenidas de la caliza SANTO NICASIO (C_SN_1 y C_SN_2) no existen diferencias significativas en cuanto a este óxido (41,86% y 42,77%). La principal diferencia entre las calizas se encuentra fundamentalmente en su contenido en óxido de magnesio, factor que es determinante en el cálculo de las dosificaciones del crudo, ya que será, en gran medida, responsable de la futura expansividad del cemento. En este sentido se puede observar la gran variación existente entre la caliza ANAYA (19,12%), SANTO NICASIO 1 (4,59%), SANTO NICASIO 2 (4,63%) y la caliza TITAN (0,63%). Hay que tener en cuenta que, tal y como se estudiará en las próximas secciones de este trabajo, la base de cálculo para los crudos se realiza sobre materiales calcinados, es decir, eliminando las pérdidas por ignición (LOI) correspondientes, por lo que el porcentaje de óxido de magnesio, al igual que el de los demás elementos químicos, será superior. Además, la caliza ANAYA presenta unas pérdidas por ignición superiores al resto (46,31%), siendo las menores las de la caliza TITAN (38,45%). En el caso de la caliza TITAN, el menor contenido de óxido de magnesio y de pérdida por ignición se compensa con un mayor porcentaje de sílice (10,51%).

Tabla 19. Composición química (FRX, % peso) de las calizas.

	C_A	C_SN_1	C_SN_2	C_T
Al_2O_3	0,00	2,44	0,96	1,17
CaO	34,54	41,86	42,77	46,54
SiO_2	0,00	4,56	2,31	10,51
Fe_2O_3	0,26	0,47	0,22	0,86
Na_2O	0,00	0,17	0,15	0,11
K_2O	0,01	0,16	0,05	0,29
MgO	19,12	4,59	4,63	0,63
SO_3	0,02	0,00	0,00	0,00
TiO_2	0,02	0,05	0,00	0,00
P_2O_5	0,00	0,02	0,01	0,00
MnO	0,03	0,00	0,00	0,00
Zr (ppm)	6,80	0,00	0,00	0,00
Cl (ppm)	0,06	0,00	0,00	0,00
Cr (ppm)	2,89	0,00	0,00	0,00
LOI	46,31	43,90	44,20	38,45

Las arcillas (Tabla 20) están compuestas principalmente por sílice, con un contenido superior al 44% en todas ellas. La arcilla amarilla (A_A) y la arcilla negra (A_N) poseen porcentajes muy parecidos en óxido de aluminio (~ 10%), óxido de calcio (~ 17%), óxido férrico (~ 5%), óxido de potasio (~ 2%) y óxido de magnesio (~ 1,8%). No obstante, la arcilla negra posee un porcentaje mayor de trióxido de azufre (8,26%), siendo prácticamente nulo en la arcilla amarilla. La arcilla roja (A_R) presenta un contenido mayor de óxido de aluminio (19,81%), óxido férrico (7,71%), óxido de potasio (5,47%) y de óxido de magnesio (3,43%) que las otras arcillas, si bien su contenido en óxido de calcio es menor (3,89%) y su contenido en trióxido de azufre es casi nulo (0,05%). Las pérdidas por ignición están generalmente asociadas a las pérdidas asociadas al agua de constitución de las diferentes especies químicas y al proceso de descomposición de los carbonatos. Los valores obtenidos son mayores en la arcilla amarilla (12,23%) frente a los menores de la arcilla roja (9,07%).

Tabla 20. Composición química (FRX, % peso) de las arcillas.

	A_A	A_N	A_R
Al_2O_3	10,53	10,96	19,81
CaO	17,30	17,41	3,89
SiO_2	48,60	44,29	48,69
Fe_2O_3	5,33	5,56	7,71
Na_2O	0,40	0,40	0,22
K_2O	2,30	2,92	5,47
MgO	1,86	1,79	3,43
SO_3	0,09	8,26	0,05
TiO_2	0,64	0,65	0,80
P_2O_5	0,08	0,07	0,10
MnO	0,03	0,03	0,17
Zr (ppm)	314,20	304,10	136,90
Cl (ppm)	0,01	0,02	0,02
Cr (ppm)	0,00	0,00	0,01
Sr (ppm)	0,04	0,05	0,02
Ce (ppm)	0,00	0,01	0,01
Pb (ppm)	0,00	0,00	0,01
Ni (ppm)	0,01	0,01	0,01
Cu (ppm)	0,01	0,00	0,00
Zn (ppm)	0,01	0,01	0,01
Ba (ppm)	0,07	0,06	0,07
Rb (ppm)	0,01	0,01	0,03
LOI	12,23	10,70	9,07

El subproducto chamota (CHM) (Tabla 21) se caracteriza principalmente por su alto contenido en sílice (51,23% en peso), con importantes contenidos adicionales de óxido de calcio y óxido de aluminio, siempre por encima del 10% en peso, así como de óxido férrico (6,92%). Se puede observar, en líneas generales, cómo el subproducto chamota posee una composición química parecida a la de las arcillas, ya que como se ha indicado en anteriores secciones de este trabajo, la chamota utilizada es una mezcla de estas tres arcillas de la zona de Bailén (Jaén) a las que se les ha aplicado un proceso de tratamiento térmico inferior a 1.000 ºC.

Los lodos de corte y pulido de mármol (MRM) (Tabla 21) están compuestos básicamente por óxido de calcio (52,14% en peso), si bien presentan unas pérdidas por ignición muy altas (43,31% en peso) debidas, en gran medida, a la descomposición de los carbonatos cálcicos en forma de gas carbónico. Además, contienen cantidades muy bajas de impurezas en forma de óxido férrico, óxido de magnesio o trióxido de azufre, siempre en porcentajes inferiores al 0,20% en peso.

Las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL (PVL) (Tabla 21) poseen una alta composición en óxido de aluminio (65,40% en peso), resultado que se encuentra en consonancia con los datos ofrecidos por el productor.[89] Se puede destacar también, aunque en menor medida, su contenido de óxido de magnesio (8,28%) y de sílice (5,07%), así como óxido de sodio y flúor (~ 1%). Como se ha comentado anteriormente para el caso de las calizas, el valor del óxido de magnesio deberá tomarse muy en consideración para el cálculo de las distintas dosificaciones de crudo por sus efectos en la futura expansividad del cemento.

El yeso (Y) (Tabla 21), que se utilizará como regulador de fraguado en las pastas de cemento hidratadas, está compuesto principalmente por trióxido de azufre (38,53%) y por óxido de calcio (24,25%), conteniendo menores cantidades de sílice y de óxido de magnesio, así como unas pérdidas por ignición inferiores al 23%.

Tabla 21. Composición química (FRX, % peso) de los subproductos industriales y del yeso.

	CHM	MRM	PVL	Y
Al_2O_3	13,75	0,00	65,40	0,18
CaO	14,75	52,14	1,73	24,25
SiO_2	51,23	0,00	5,07	12,51
Fe_2O_3	6,92	0,06	1,94	0,04
Na_2O	0,43	0,00	1,24	0,00
K_2O	3,11	0,00	0,49	0,00
MgO	2,38	0,12	8,28	1,81
SO_3	3,63	0,20	0,41	38,53
TiO_2	0,72	0,01	0,67	0,00
P_2O_5	0,09	0,00	0,02	0,00
MnO	0,04	0,00	0,18	0,00
Zr (ppm)	278,10	5,50	129,70	0,00
Cl (ppm)	0,01	0,01	0,65	0,00
Cr (ppm)	0,01	0,00	0,00	0,00
Sr (ppm)	0,05	0,01	0,04	0,00
Pb (ppm)	0,01	0,00	0,02	0,00
Bi (ppm)	0,00	0,00	0,01	0,00
F (ppm)	0,00	0,00	0,98	0,00
Ni (ppm)	0,01	0,00	0,05	0,00
Cu (ppm)	0,01	0,00	0,45	0,00
Zn (ppm)	0,02	0,00	0,19	0,00
Sn (ppm)	0,00	0,00	0,01	0,00
Ba (ppm)	0,07	0,00	0,20	0,00
Rb (ppm)	0,02	0,00	0,00	0,00
LOI	4,00	43,31	12,29	22,69

3.1.2. Composición mineralógica (DRXP).

Las fases mineralógicas de las materias primas y de los subproductos industriales, han sido identificadas por la técnica de difracción de rayos X en polvo (DRXP).

Las fases cristalinas identificadas para la caliza ANAYA (Figura 80) son calcita ($CaCO_3$) y dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]. Se observan picos de difracción más intensos correspondientes a la dolomita, lo que está de acuerdo con el elevado porcentaje de óxido de magnesio determinado en su composición química (Tabla 19). Se puede, por tanto, considerar esta caliza como caliza dolomítica.

Las fases cristalinas identificadas para la caliza SANTO NICASIO 1 (Figura 81) y SANTO NICASIO 2 (Figura 82) son calcita ($CaCO_3$) y dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]. Se observa que las dos calizas tienen un patrón de DRXP similar, de acuerdo con los resultados de composición química. Si se compara con el patrón de DRXP de la caliza ANAYA (Figura 80), se observa una menor intensidad del pico de difracción correspondiente a la dolomita en los dos difractogramas de las calizas SANTO NICASIO 1 y 2. Esto es debido a las menores cantidades de óxido de magnesio en su composición química (Tabla 19).

Las fases cristalinas identificadas para la caliza TITAN (Figura 83) son calcita ($CaCO_3$) y cuarzo (SiO_2). Estos resultados concuerdan con la composición química de la caliza (Tabla 19), ya que el óxido de calcio supone un 46,54% y la sílice un 10,51%. Se puede comprobar cómo, a diferencia de los difractogramas de las calizas ANAYA (Figura 80), SANTO NICASIO 1 (Figura 81) y SANTO NICASIO 2 (Figura 82), en la caliza TITAN no aparece identificada la dolomita. Esto se debe a la casi nula presencia del óxido de magnesio en la composición de la caliza (Tabla 19) y, por tanto, no se producen las condiciones para una sustitución de iones de calcio por magnesio en la calcita.

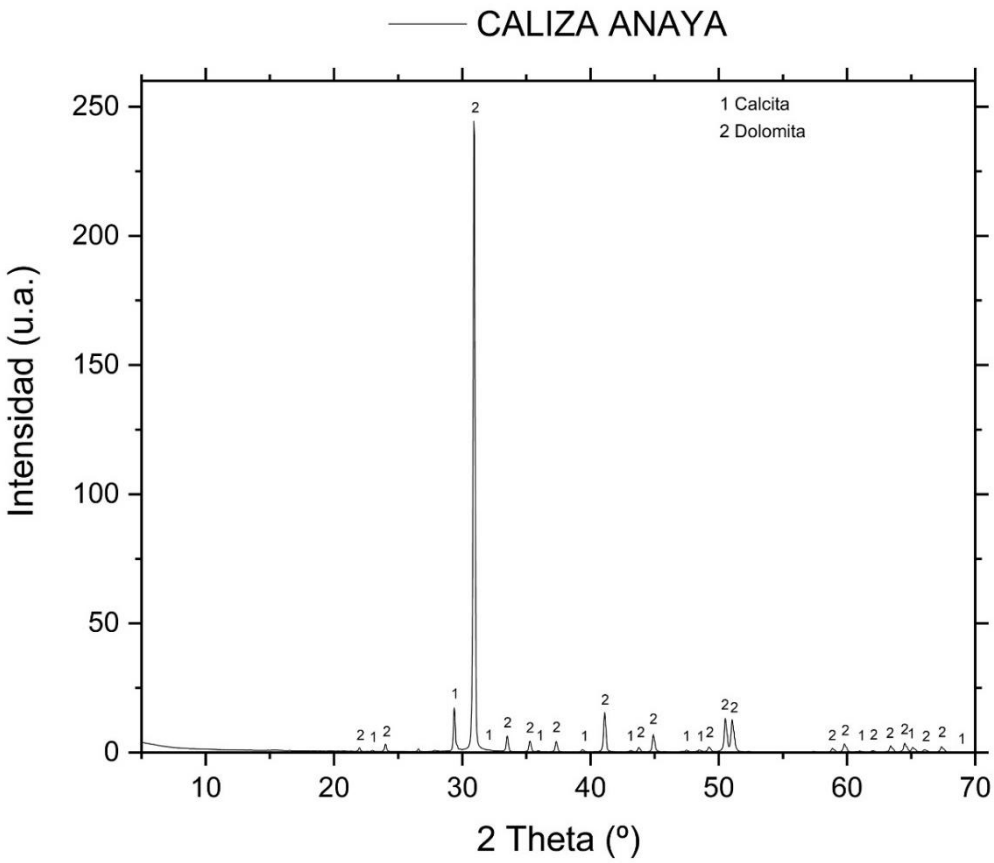


Figura 80. Difractograma de rayos X de la caliza ANAYA.

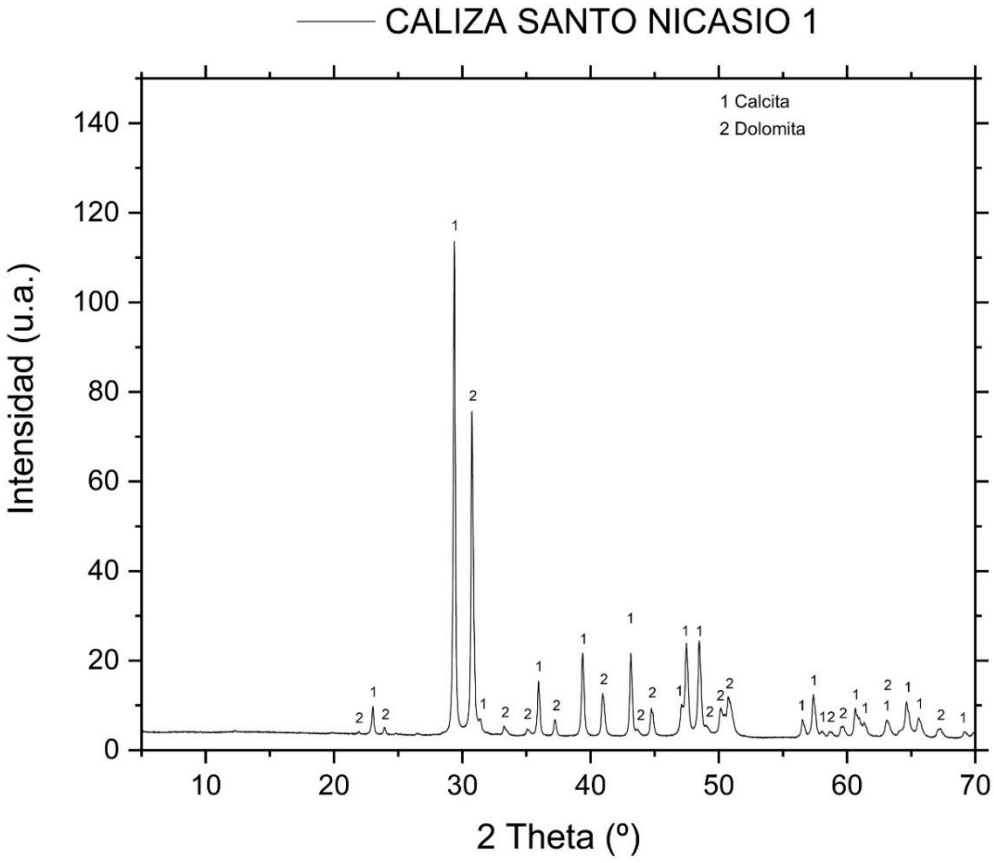


Figura 81. Difractograma de rayos X de la caliza SANTO NICASIO 1.

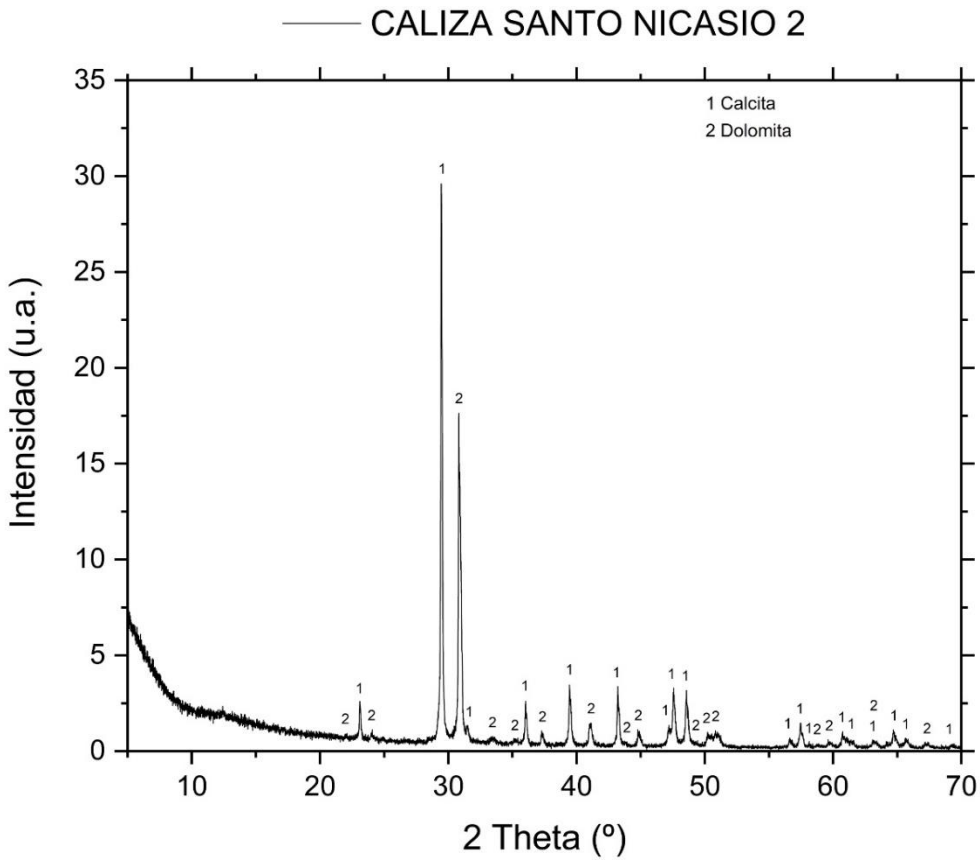


Figura 82. Difractograma de rayos X de la caliza SANTO NICASIO 2.

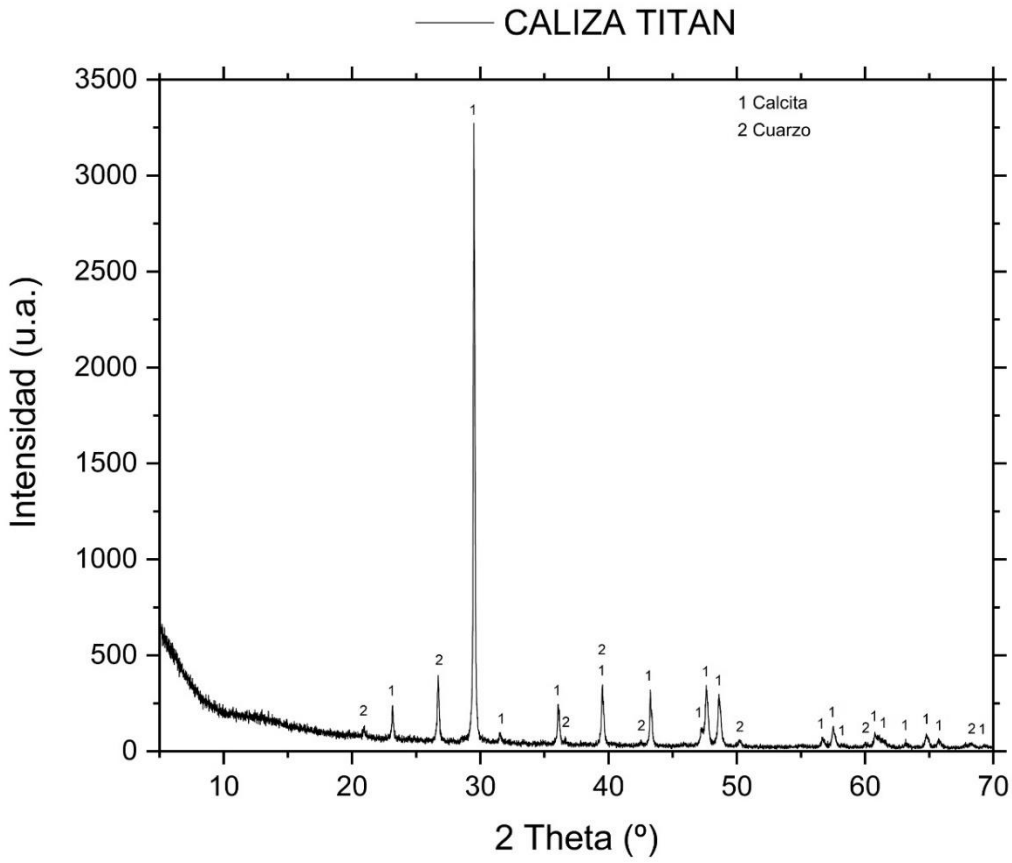


Figura 83. Difractograma de rayos X de la caliza TITAN.

Las fases cristalinas identificadas para la arcilla amarilla (Figura 84) son cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$) y dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], moscovita (mica, illita) [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$], feldespatos como la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$) y la albita ($NaAlSi_3O_8$), así como montmorillonita (silicato de aluminio y magnesio: $MgOAl_2O_{35}SiO_2xH_2O$). En el caso de la arcilla negra (Figura 85), las fases cristalinas identificadas son cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$) y dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], bassanita o yeso hemihidratado ($CaSO_4.1/2H_2O$), clorita [$(Al,Fe,Mg)_{4\text{-}6}(Al,Si,Fe)_4O_{10}(OH,O)_8$], moscovita (mica, illita) [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$] y rutilo ($TiO_2$). Para la arcilla roja (Figura 86), se han identificado las fases cristalinas cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$) y dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], moscovita (mica, illita) [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$] y hematites ($Fe_2O_3$), siendo esta última fase cristalina la responsable del color rojo que presenta la arcilla.

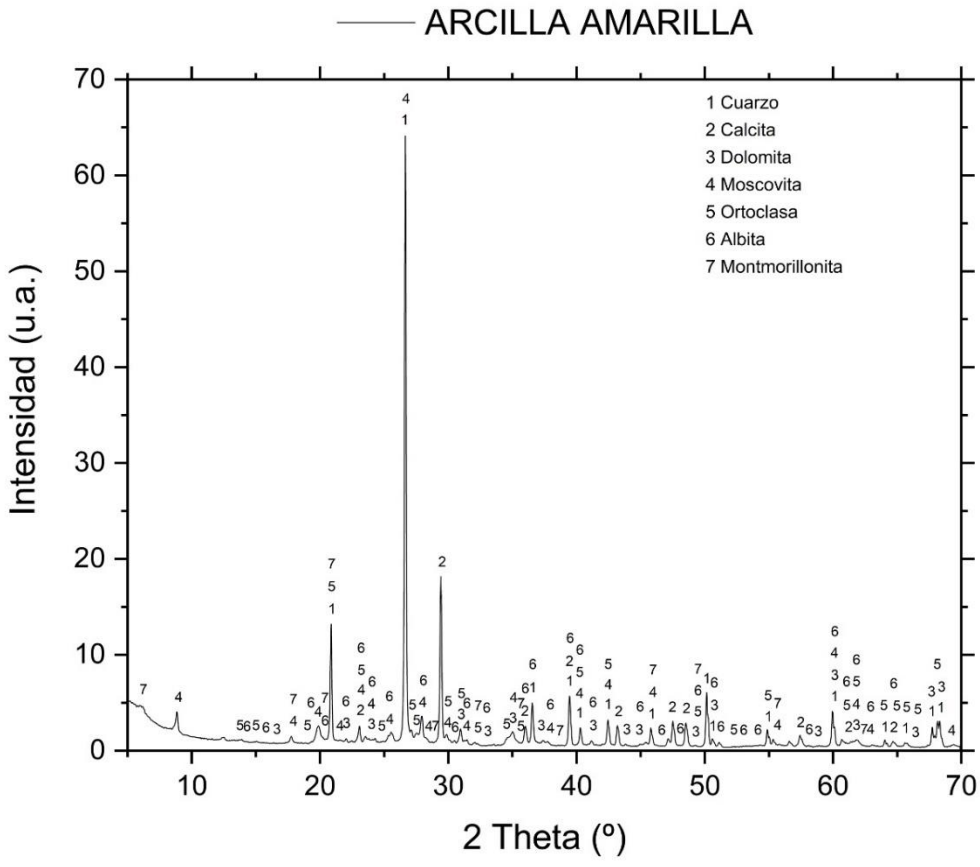


Figura 84. Difractograma de rayos X de la arcilla amarilla.

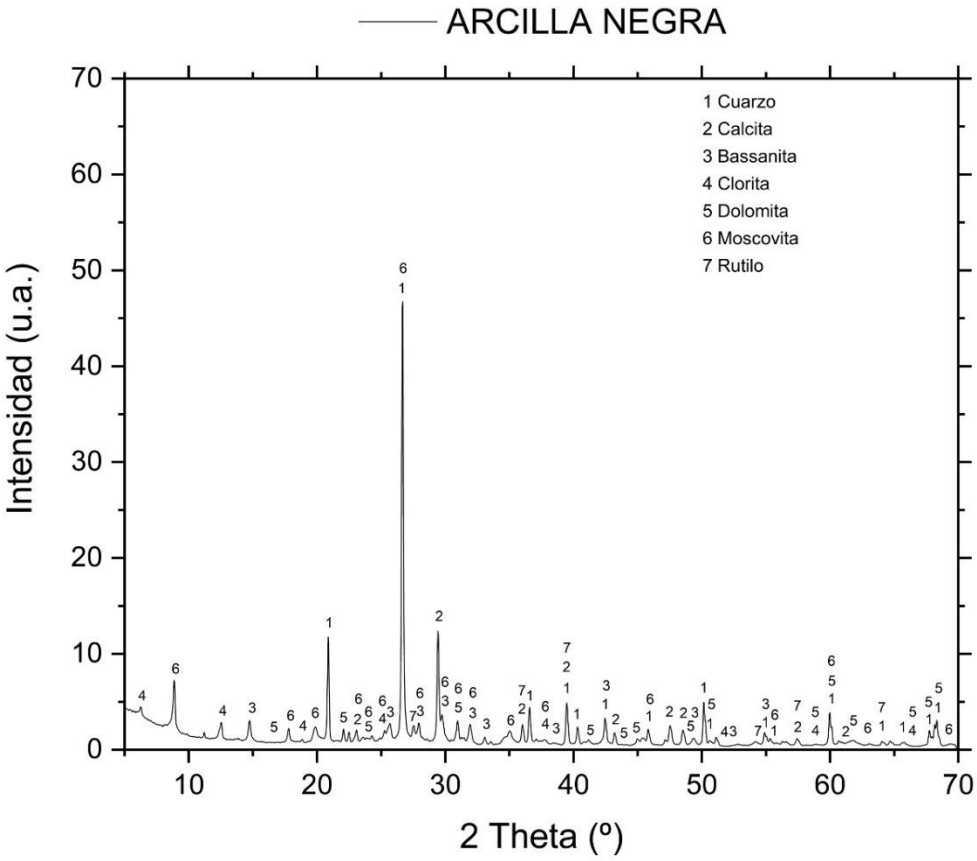


Figura 85. Difractograma de rayos X de la arcilla negra.

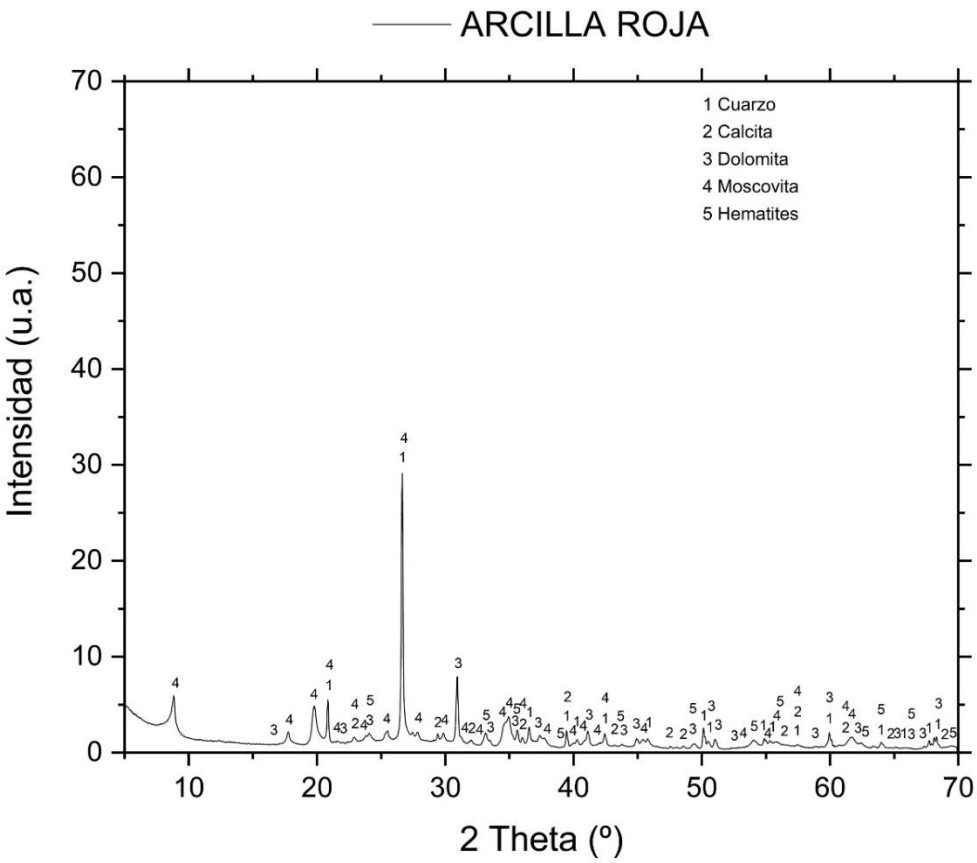


Figura 86. Difractograma de rayos X de la arcilla roja.

Las fases cristalinas identificadas para el subproducto chamota (Figura 87) son cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$), hematites (Fe_2O_3), anhidrita ($CaSO_4$), moscovita deshidroxilada (mica, illita), feldespatos como la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$) y el feldespato doble de calcio y aluminio denominado anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), el cual es un producto del tratamiento térmico realizado para la fabricación de la chamota.[5]

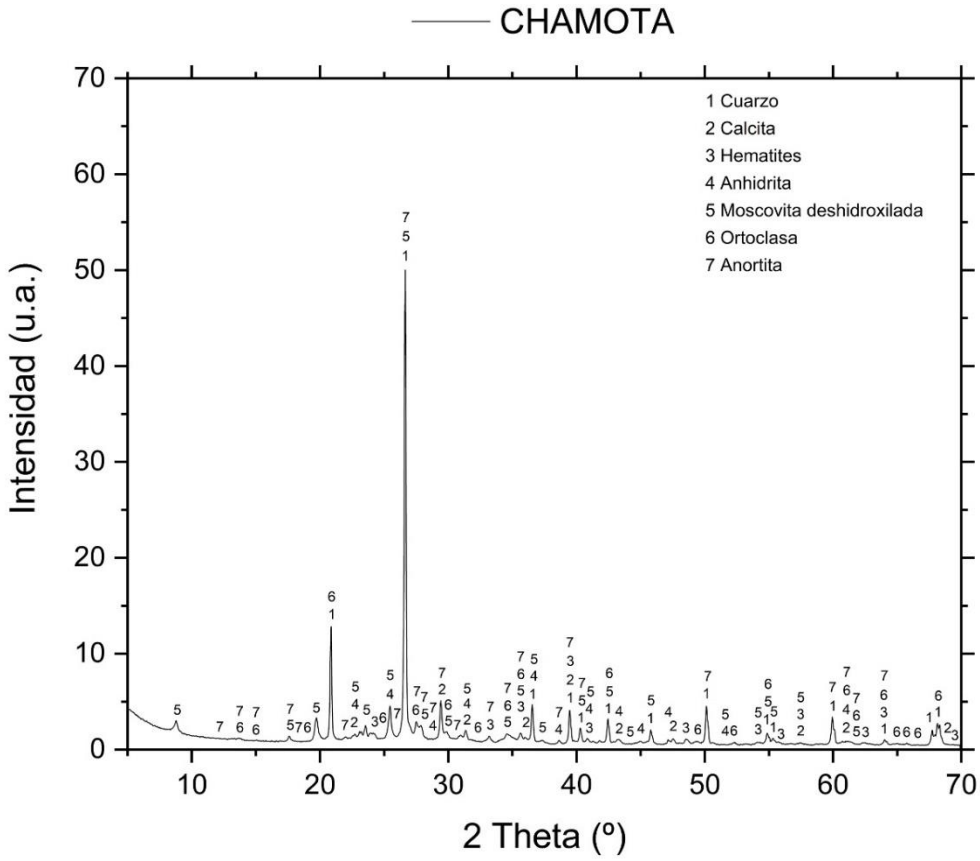


Figura 87. Difractograma de rayos X de la chamota.

Los minerales denominados illita, sericita o simplemente mica son minerales de la arcilla abundantes en la naturaleza y que se incluyen, dentro de su clasificación general, dentro del denominado "grupo de las micas".[237] El término "illita" fue propuesto en su origen como un término general que se da a una mezcla de minerales, incluyendo a la moscovita o mica potásica (mica moscovita) y al feldespato alterado con propiedades físicas que se asemejan a los minerales del grupo de la mica.[237]

Se considera a la "sericita" como un mineral micáceo, relativamente blando, finamente dividido (de grano fino) y que es muy similar a moscovita e illita, el cual imparte cierto lustre o brillo a pizarras, filitas y esquistos que pertenecen a un grupo de minerales y rocas metamórficas.[237,238] El nombre "sericita" tiene su origen etimológico en el latín ya que proviene de "sericus" con significado tal como sedoso o seda debido al

tacto untuoso que presenta este mineral cuando está en polvo y en las rocas, que presentan cierta fragilidad, que la contienen.

En general, se acepta que la principal diferencia entre mica e illita es que la mica (moscovita) contiene más potasio como catión interlaminar y la illita contiene más agua estructural y sílice, siendo entonces la illita deficiente en potasio.[237,239] De acuerdo con Zhang et al.,[239] la sericita es una variedad de grano fino de la moscovita, silicato dioctahédrico de fórmula general $[(K, Na)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2]$ a veces con sustituciones del hidrógeno (en el grupo OH) por flúor y otras veces con una composición únicamente potásica. De hecho, la mica moscovita puede formar cristales macroscópicos y de ahí su utilidad como material dieléctrico (por ejemplo, para condensadores) y para mirillas de hornos hasta 1.000-1.200 ºC dado su relativo carácter refractario.[240] La etimología de "moscovita" deriva del antiguo principado de Moscovia (Moscú), en Rusia, donde se descubrió y donde ya se utilizaba como vidrio para ventanas (sin ser un vidrio pero por ser transparente) por su elevado tamaño. Este mineral se enviaba en grandes cantidades a Europa occidental denominado como "vidrio de Moscovia". Puede contener hasta un máximo de 11,8% de K_2O en su composición química.[240] La exfoliación de la moscovita es muy perfecta, originando láminas y laminillas sumamente finas, elásticas, flexibles y resistentes a la rotura, siendo más o menos suaves al tacto. Depósitos de alteración con carácter arcilloso de rocas han sido encontrados con sericita y minerales interestratificados de sericita y montmorillonita, con varias proporciones de ambos minerales entre sus capas, así como sericita pura.[237,238]

La illita es uno de los mayores componentes de las arcillas utilizadas tradicionalmente en la producción de materiales cerámicos como azulejos, ladrillos, porcelanas y otros. Se pueden citar dos revisiones de interés sobre illita y sericita que contienen información de interés. La revisión debida a Reddy et al.[241] contiene importantes referencias sobre sericita y arcillas sericíticas como materia prima natural en diversas aplicaciones, pero con particular interés en materiales compuestos, pigmentos y tratamientos de aguas residuales. La segunda revisión, realizada por Dondi et al.[242] incide sobre la evolución tecnológica en el sector cerámico que emplea illita y arcillas illíticas y sus efectos en las tecnologías de la producción. Así, bajo el término comercial de "ball clay" se emplean arcillas para la fabricación de materiales cerámicos que contienen caolinita (20-80% en peso), illita (0-60% en peso), cuarzo (0-60%) y feldespatos (0-30%) y proporciones variables de otros minerales, como pirofilita.

González-Miranda et al.[243] han realizado un estudio del comportamiento térmico de arcillas y pizarras sericíticas empleadas como interesantes materias primas cerámicas, ya que son precursoras de la formación de mullita a temperaturas relativamente bajas (1.050 ºC), fase responsable del carácter refractario de la mayoría de los materiales cerámicos y de otros avanzados.

En el difractograma de los lodos de corte y pulido de mármol (Figura 88) solo se puede identificar calcita ($CaCO_3$), la cual se ajusta perfectamente al patrón estándar del $CaCO_3$.[5]

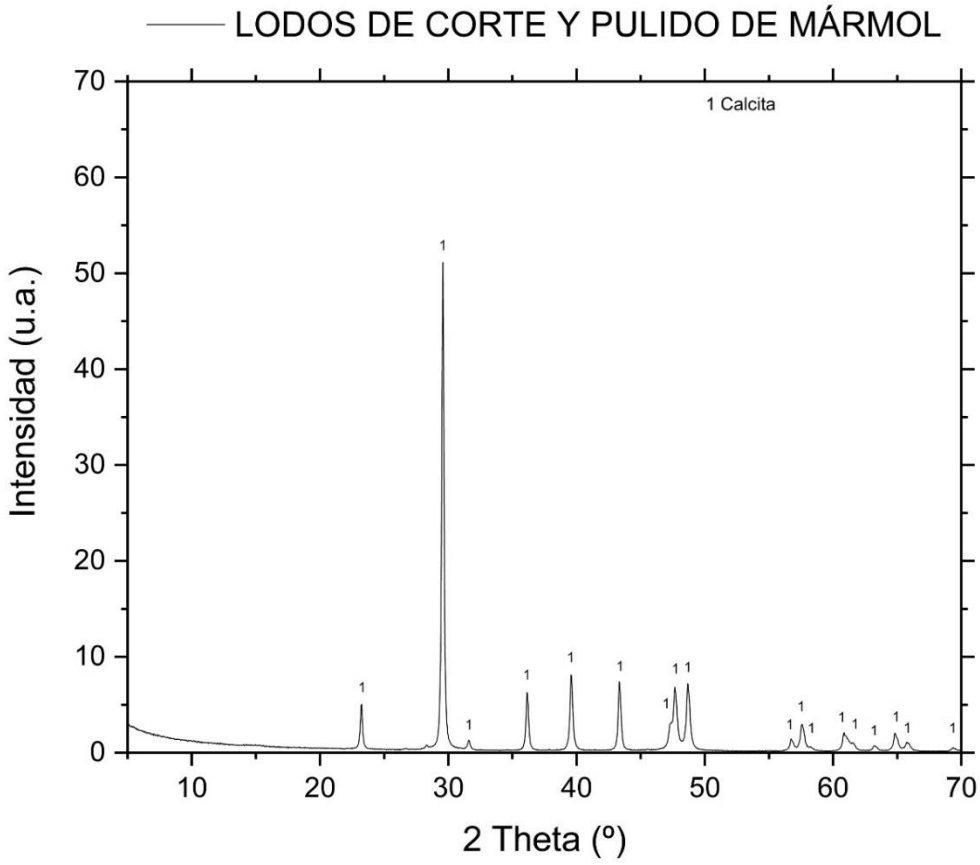


Figura 88. Difractograma de rayos X de los lodos de corte y pulido de mármol.

Las fases cristalinas identificadas para el subproducto PAVAL (Figura 89) son corindón (α-Al_2O_3), que es un mineral que pertenece al grupo de los hematites, bayerita [γ-$Al(OH)_3$], que es un hidróxido de aluminio que cristaliza en el sistema monoclínico, nordstrandita [$Al(OH)_3$], que es un hidróxido de aluminio que cristaliza en el sistema triclínico, diaoyudaoíta ($NaAl_{11}O_{17}$) que es un óxido de aluminio que contiene sodio en solución sólida, periclasa (MgO) y cuarzo (SiO_2). Según las características suministradas por el productor,[89] el PAVAL también posee en su composición mineralógica fluorita

(CaF_2), en un porcentaje del 1-2%, así como halita (NaCl), en un porcentaje del 0-1%, fases mineralógicas no identificadas por DRXP.

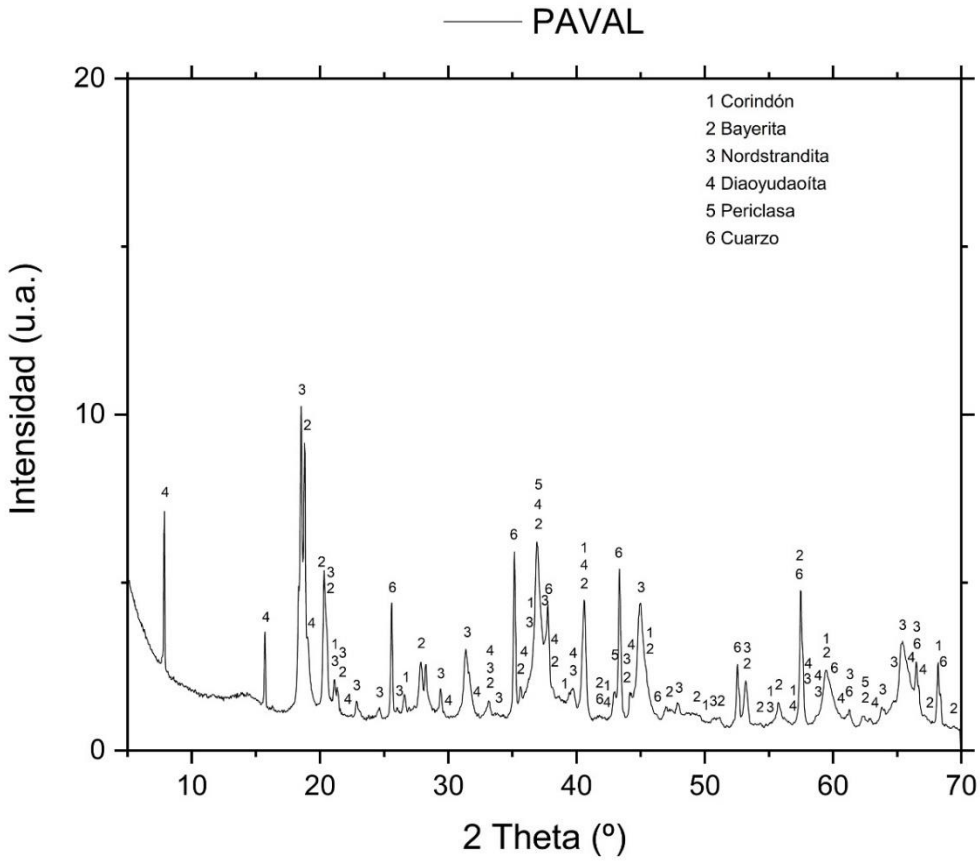


Figura 89. Difractograma de rayos X de las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL.

Las fases cristalinas identificadas para el regulador de fraguado yeso (Figura 90) son sulfato de calcio dihidratado o yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), cuarzo (SiO_2) y anhidrita ($CaSO_4$). El cuarzo se ha identificado debido al porcentaje elevado de SiO_2 que aparece en el análisis químico (Tabla 21), no estando asociado a posibles silicatos presentes.

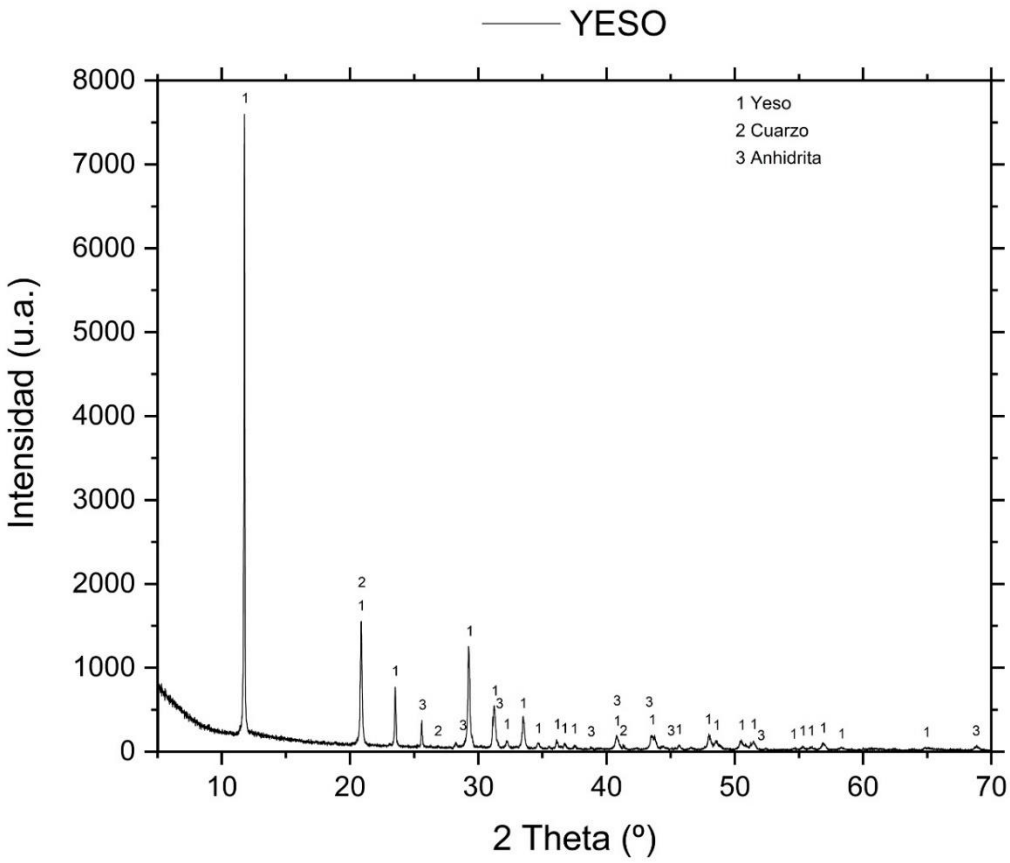


Figura 90. Difractograma de rayos X del yeso.

3.1.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC).

El estudio de la evolución térmica de las materias primas y los subproductos industriales se ha realizado por análisis termogravimétrico (TG), derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura o análisis termogravimétrico derivado (DTG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los análisis realizados a la caliza ANAYA (Figura 91), SANTO NICASIO 1 (Figura 92) y SANTO NICASIO 2 (Figura 93), compuestas mineralógicamente por calcita y dolomita de acuerdo con los patrones de DRXP, muestran en la curva termogravimétrica una pérdida total de peso hasta los 880 ºC del 48% y 44%, respectivamente, presentando las calizas C_SN_1 y C_SN_2 pérdidas de peso equivalentes. Esta pérdida de peso es debida a la descomposición de los carbonatos de

calcio y magnesio, dividiéndose en dos etapas consecutivas. Los análisis realizados a la caliza TITAN (Figura 94), compuesta mineralógicamente por calcita y cuarzo tal y como indican los datos de DRXP (Figura 83), muestran en la curva termogravimétrica una pérdida total de peso del 39% hasta los 880 ºC, la cual es debida a la descomposición del carbonato de calcio (Ecuación 22).

De acuerdo con el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la caliza ANAYA (Figura 91) y de las calizas SANTO NICASIO 1 (Figura 92) y SANTO NICASIO 2 (Figura 93), la primera reacción endotérmica que ocurre a 803 ºC, 780 ºC y 775 ºC, respectivamente, es debida a la descomposición del carbonato de magnesio asociado con la descomposición de la dolomita (Ecuación 21),[244-246] con una pérdida de peso, según la curva TG, del 20% para la C_A, del 9% para la C_SN_1 y del 7% para la C_SN_2. Posteriormente, para la C_A se producen otras dos reacciones endotérmicas a 845 ºC y 860 ºC, mientras que en las C_SN_1 y C_SN_2 se observa una sola reacción endotérmica a los 860 ºC, que se debe a la descomposición del carbonato de calcio, calcita en este caso (Ecuación 22),[247-252] siendo en este caso la pérdida de peso del 28% para la C_A, del 35% para la C_SN_1 y del 37% para la C_SN_2.

$$CaMg(CO_3)_2(s) \rightarrow MgO(s) + Ca(s) + 2CO_2(g)$$ (Ecuación 21)

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$ (Ecuación 22)

Se puede comprobar comparando las curvas del ensayo DSC de la caliza ANAYA con las de las calizas SANTO NICASIO 1 y SANTO NICASIO 2, que el primer pico endotérmico producido por la descomposición de los iones de carbonato asociados con el magnesio en el rango de 775-803 ºC, que la caliza ANAYA tiene una mayor entalpía de transición. Esto viene a reflejar la concordancia con los resultados anteriores y el mayor contenido de óxidos de magnesio en su composición. De acuerdo con el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la caliza TITAN (Figura 94), la reacción endotérmica se produce a 860 ºC aproximadamente.[249-252]

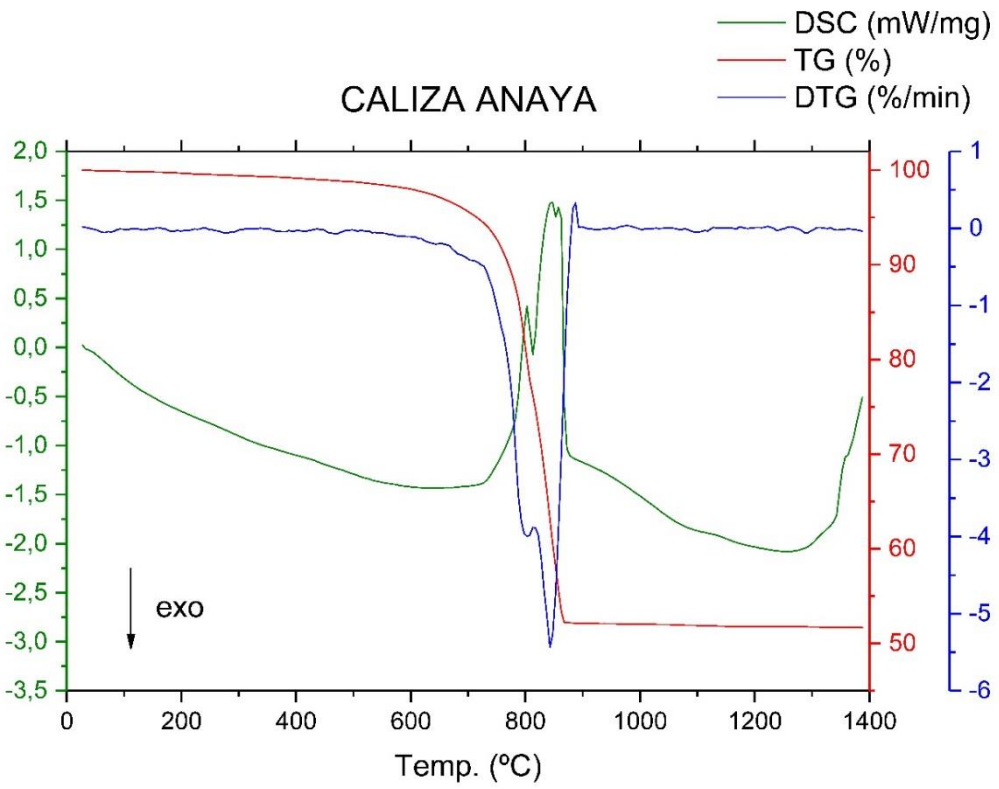


Figura 91. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza ANAYA.

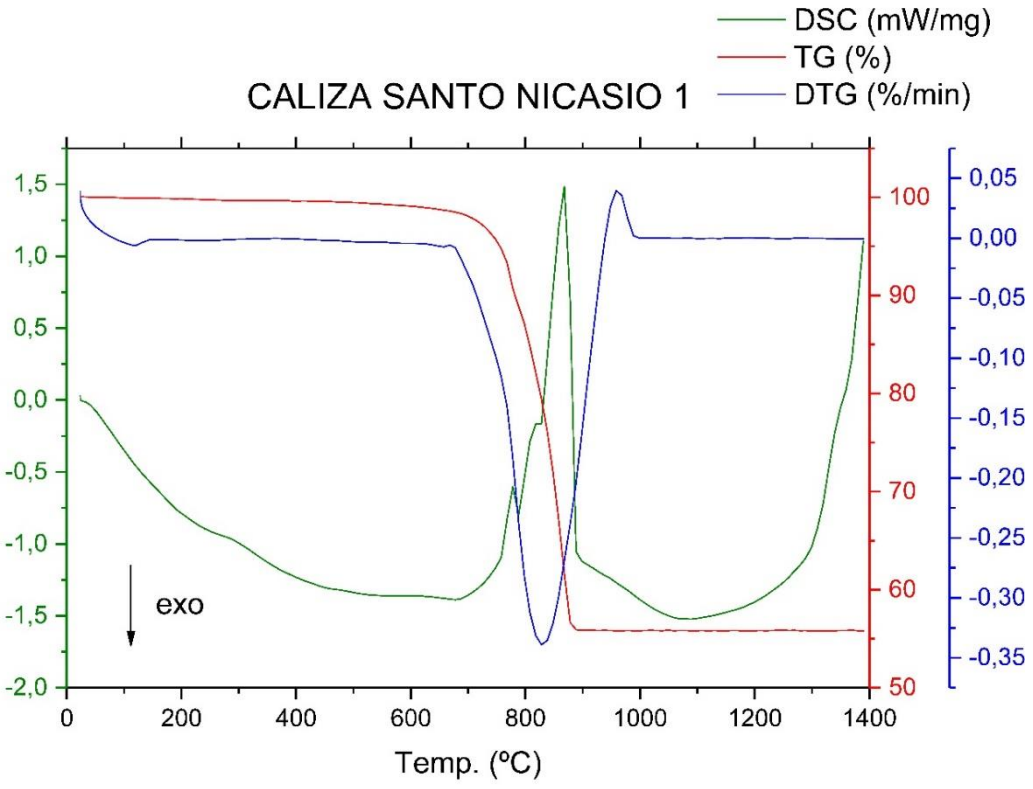


Figura 92. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza SANTO NICASIO 1.

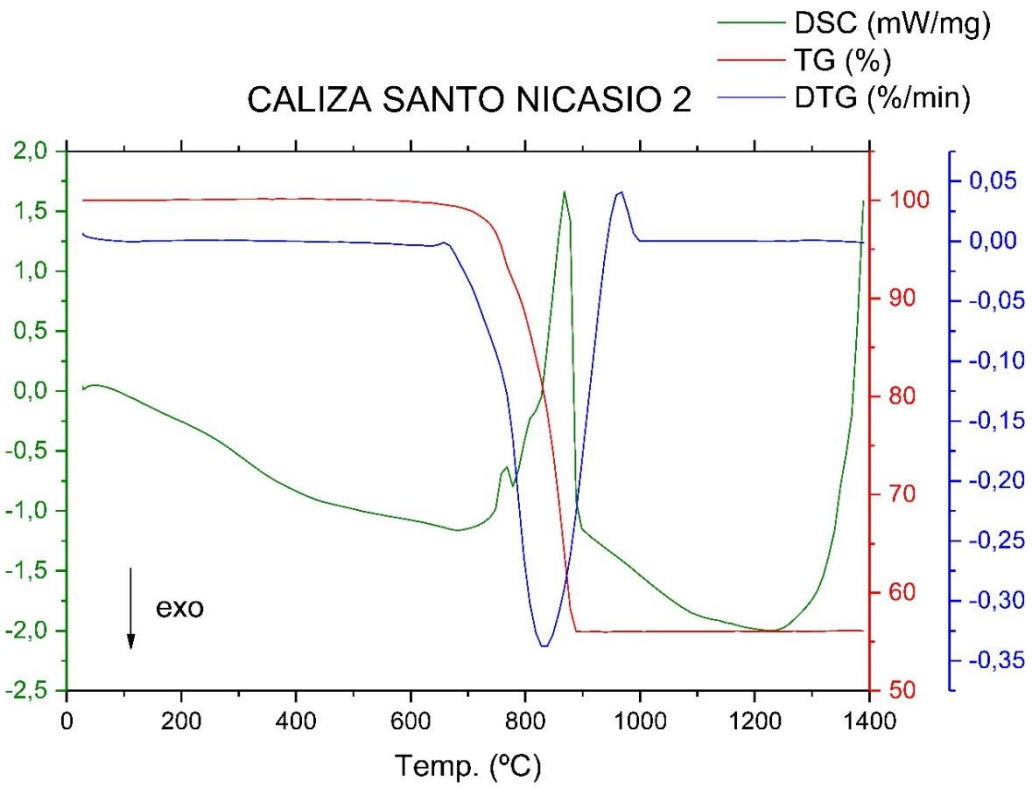


Figura 93. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza SANTO NICASIO 2.

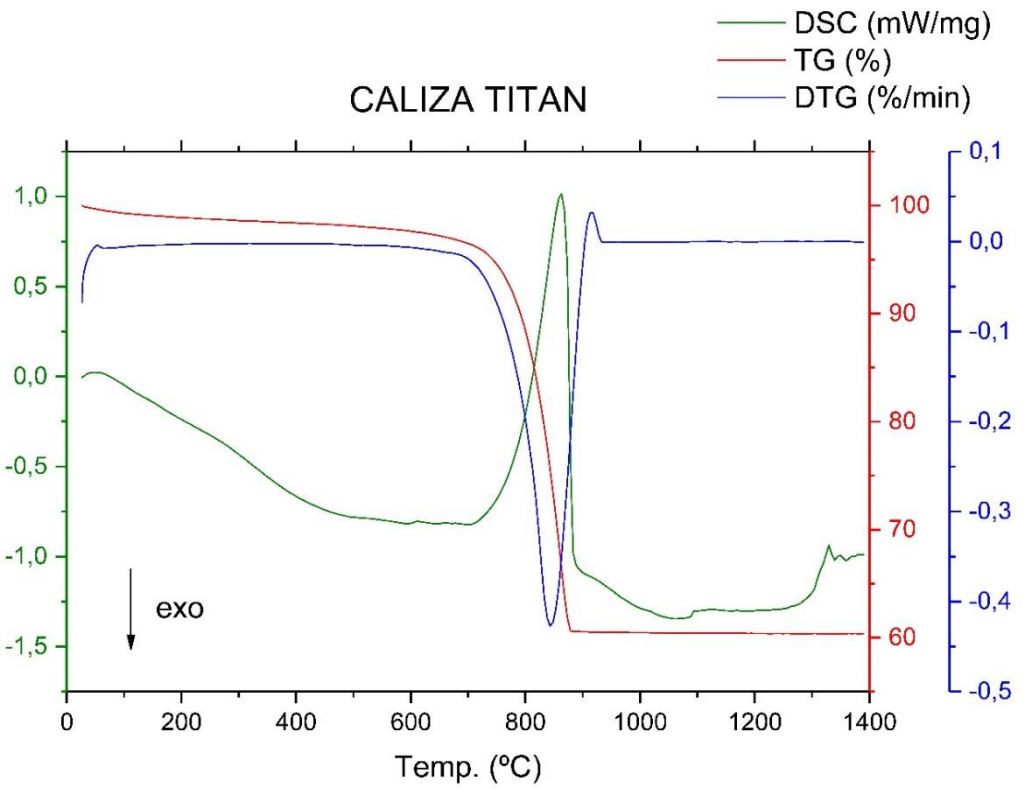


Figura 94. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la caliza TITAN.

El análisis DSC-TG de las arcillas amarilla, negra y roja (Figura 95-97) muestra un pico endotérmico a temperaturas entre 20 °C y 200 °C que demuestra la eliminación del agua débilmente unida (deshidratación), con una pérdida de peso del 1,7% para la arcilla amarilla, del 1,3% para la arcilla negra y del 1,7% para la arcilla roja. La intensidad es ligeramente mayor en la curva de la arcilla amarilla, lo cual posiblemente es debido a la presencia de montmorillonita,[253] como es corroborado por el análisis de DRXP (Figura 84). En el rango de temperatura entre 200 °C y 600 °C, se observa una pérdida de peso atribuida a la eliminación de materia orgánica y la deshidroxilación de los silicatos, como lo indica la banda exotérmica centrada a aproximadamente 380 °C y la banda endotérmica centrada a aproximadamente 550 °C, respectivamente.[254,255] Estas pérdidas de peso corresponden a un 1,9% para la arcilla amarilla, un 2,4% para la arcilla negra y un 3,0% para la arcilla roja. La mayor pérdida de peso ocurre entre 600 °C y 800 °C debido a la descomposición de los carbonatos, como lo indica el pico endotérmico centrado a aproximadamente 730-780 °C, con unas pérdidas del 9,6% para la arcilla amarilla, 8,7% para la arcilla negra y 5,0% para la arcilla roja. A temperaturas entre 800 °C y 1.100 °C se observa una banda exotérmica asociada a la cristalización de las fases de alta temperatura, con unas pérdidas de peso del 0,3% para la arcilla amarilla, del 2,2% para la arcilla negra y del 0,3% para la arcilla roja. En esta zona de temperatura, concretamente a 900 ºC y en la arcilla amarilla, se produce un pequeño efecto endotérmico que corresponde a la conversión de albita de baja temperatura a sus fases de alta temperatura, aunque estos efectos pueden estar solapados con los de la descomposición del carbonato cálcico.[256] A temperaturas superiores a 1.100 °C no se observa pérdida de peso, observándose en la curva DSC un endotérmico más pronunciado en la arcilla amarilla, que posiblemente podría indicar la formación de una fase líquida.[5]

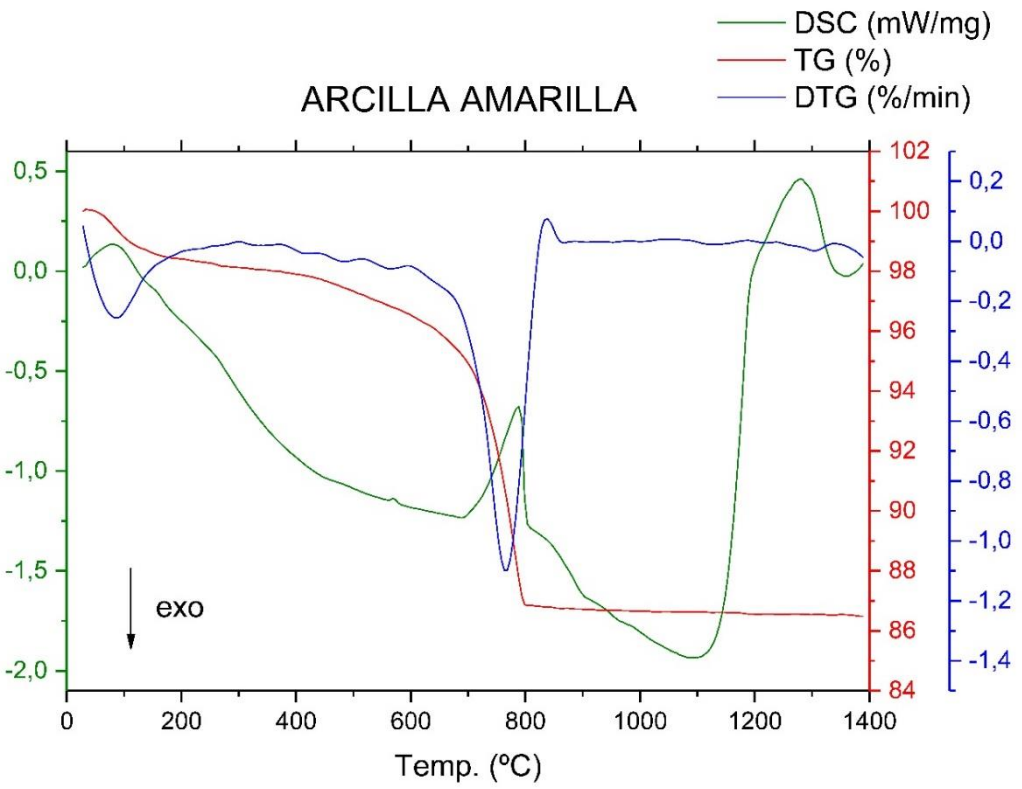


Figura 95. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la arcilla amarilla.

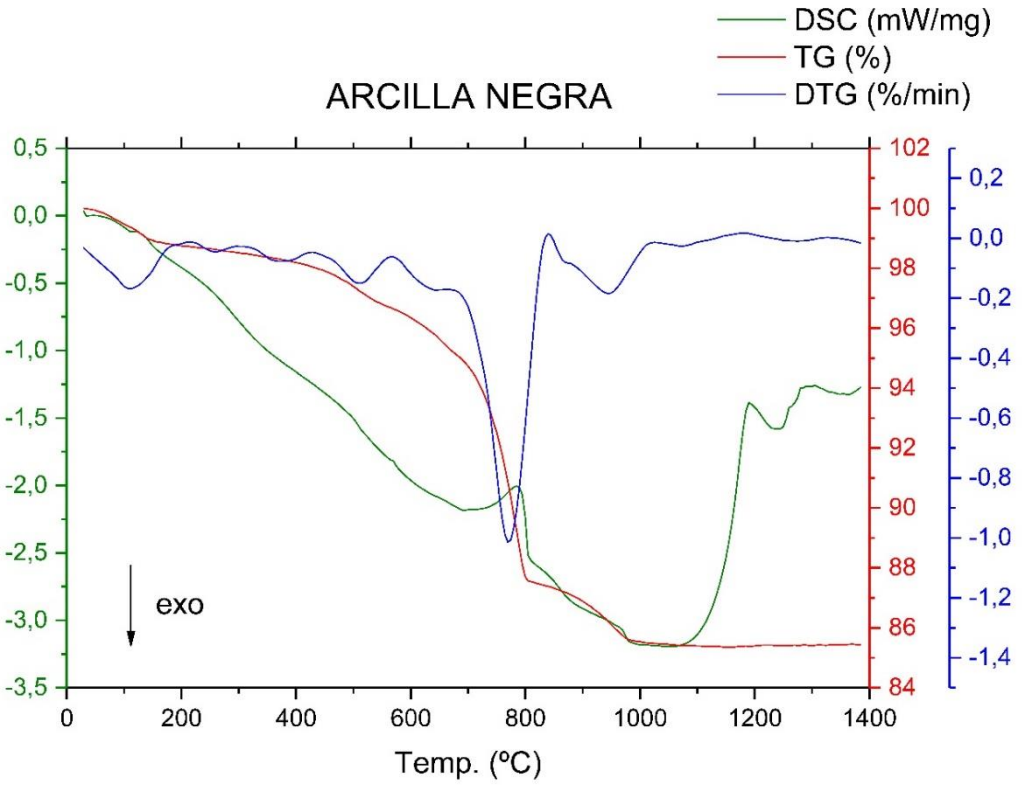


Figura 96. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la arcilla negra.

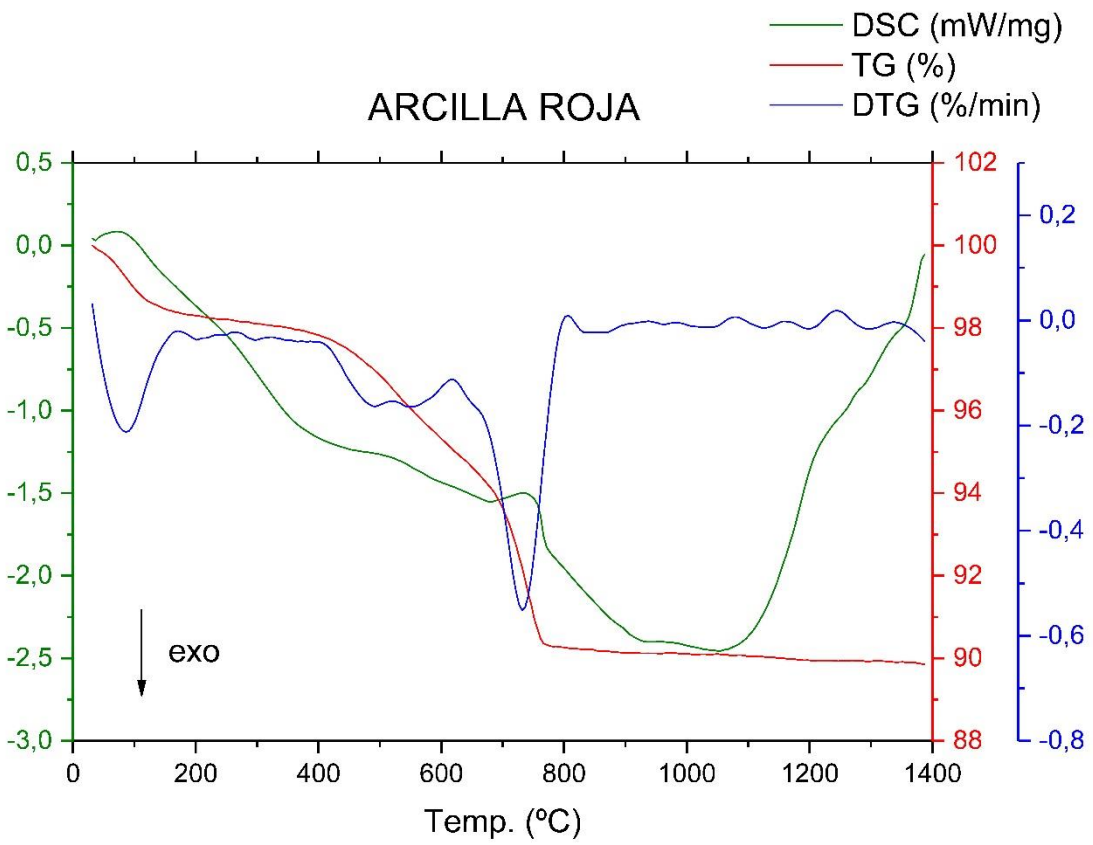


Figura 97. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la arcilla roja.

En la curva termogravimétrica de la chamota (Figura 98), bastante compleja, se pueden observar dos importantes inflexiones que corresponden en primer lugar a la pérdida de peso debida a la descomposición de los carbonatos (4%) hasta 750 ºC y una segunda pérdida de peso del 1,5% entre 1.100 ºC y 1.200 ºC debida a la eliminación de los últimos restos de agua estructural y a la formación de la fase amorfa o vítrea. También por el consumo producido por las continuas reacciones como la formación de anortita y mullita. Otros compuestos como la illita y la gehlenita se descomponen a temperaturas superiores a 1.150 ºC.

Según el análisis DSC, se puede observar un primer proceso de deshidratación producido por calentamiento según lo indicado por la reacción endotérmica a una temperatura inferior a 100 °C, asociada con la liberación del agua de absorción. La segunda reacción endotérmica a 575 °C se debe al cambio de fase polimórfico de la sílice, el cual genera fuertes variaciones dimensionales en su estructura (Ecuación 23).[256]

$$Cuarzo\ (\alpha) \rightarrow (\beta)\ cuarzo$$ (Ecuación 23)[256]

La tercera reacción endotérmica a 731 °C se debe a la descomposición de la calcita (Ecuación 22). Alrededor de 1.100 °C se observa una reacción exotérmica que indica la formación de fases cristalinas. A temperaturas superiores a 1.150 °C no se observa pérdida de peso, pero la curva DSC muestra tres picos endotérmicos que pueden indicar la formación de fase líquida.[5]

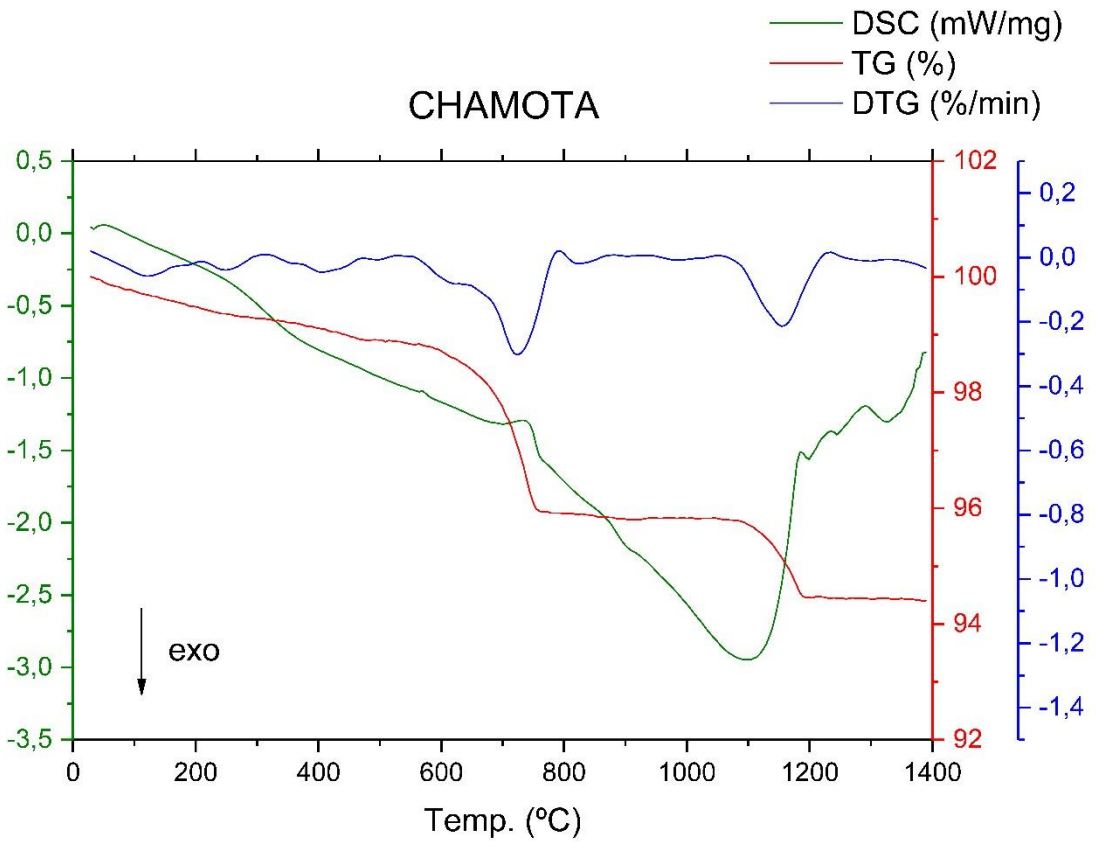


Figura 98. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de la chamota.

La curva termogravimétrica de los lodos de corte y pulido de mármol (Figura 99) muestra una inflexión principal debido a la descomposición de los carbonatos (Ecuación 22) con una pérdida de peso del 44%, en consonancia con los resultados de pérdida por ignición del ensayo de FRX (Tabla 21). Según el análisis DSC, la presencia de calcita se deduce a través de la reacción endotérmica que tiene lugar alrededor de los 866 °C.[5]

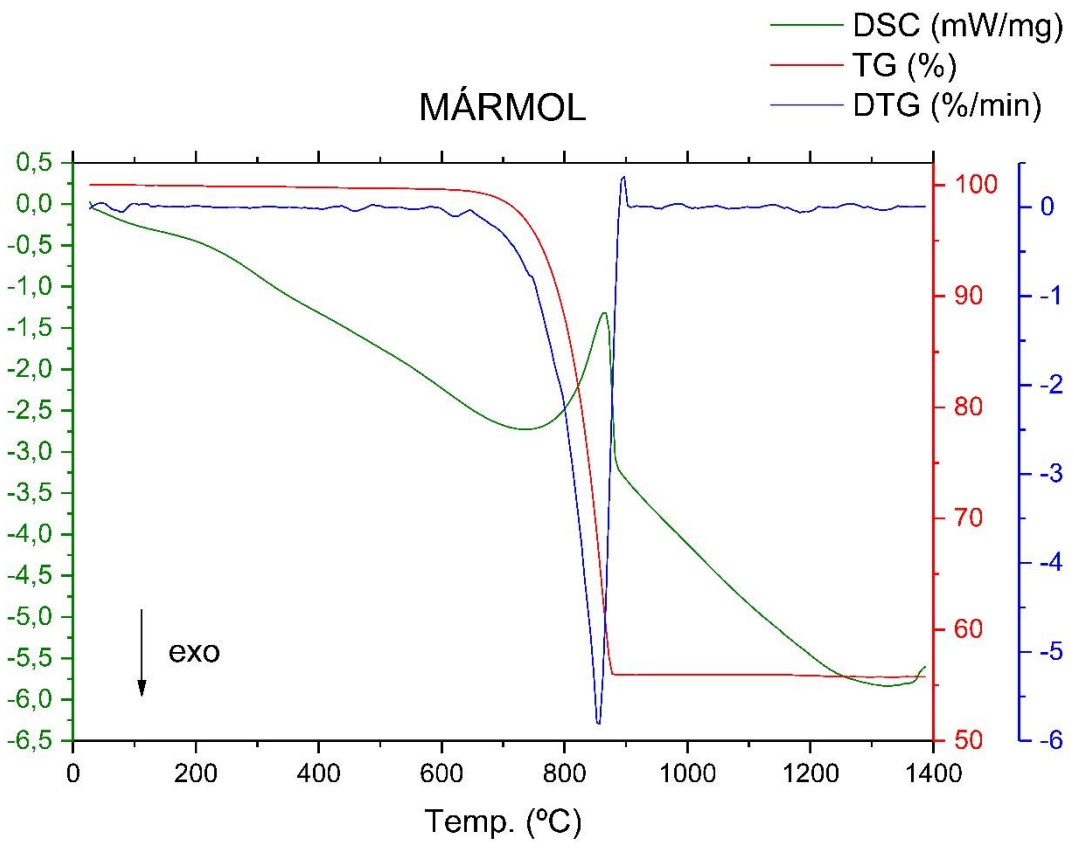


Figura 99. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de los lodos de corte y pulido de mármol.

En la curva termogravimétrica del PAVAL (Figura 100), se puede observar una pérdida de peso total del 17,2% hasta la temperatura de 1.390 ºC. Según la curva DSC, se produce una reacción endotérmica a los 290 ºC asociada a la deshidroxilación del $Al(OH)_3$ (Ecuación 24), la cual genera una pérdida de peso del 8,5%.

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$ (Ecuación 24)[257]

Se puede definir la secuencia de transformación de la alúmina con la obtención a 500 ºC de γ-Al_2O_3, manteniéndose como fase única hasta 600 ºC. Posteriormente a 850 ºC se identifica la fase δ-Al_2O_3 que coexiste con γ-Al_2O_3. A 1.000 ºC se obtiene θ-Al_2O_3 con la coexistencia de las fases anteriores γ-Al_2O_3 y δ-Al_2O_3. Posteriormente se puede apreciar una reacción exotérmica a aproximadamente 1.150 ºC, la cual se debe a la transformación en α-Al_2O_3 (corindón). La transformación de las alúminas metaestables en corindón se produce en un rango de temperaturas de 1.062-1.204 ºC cuando el

tratamiento se realiza en atmosfera de aire y entre 1.090-1.181 ºC cuando se utiliza atmosfera inerte (N_2).[258,259]

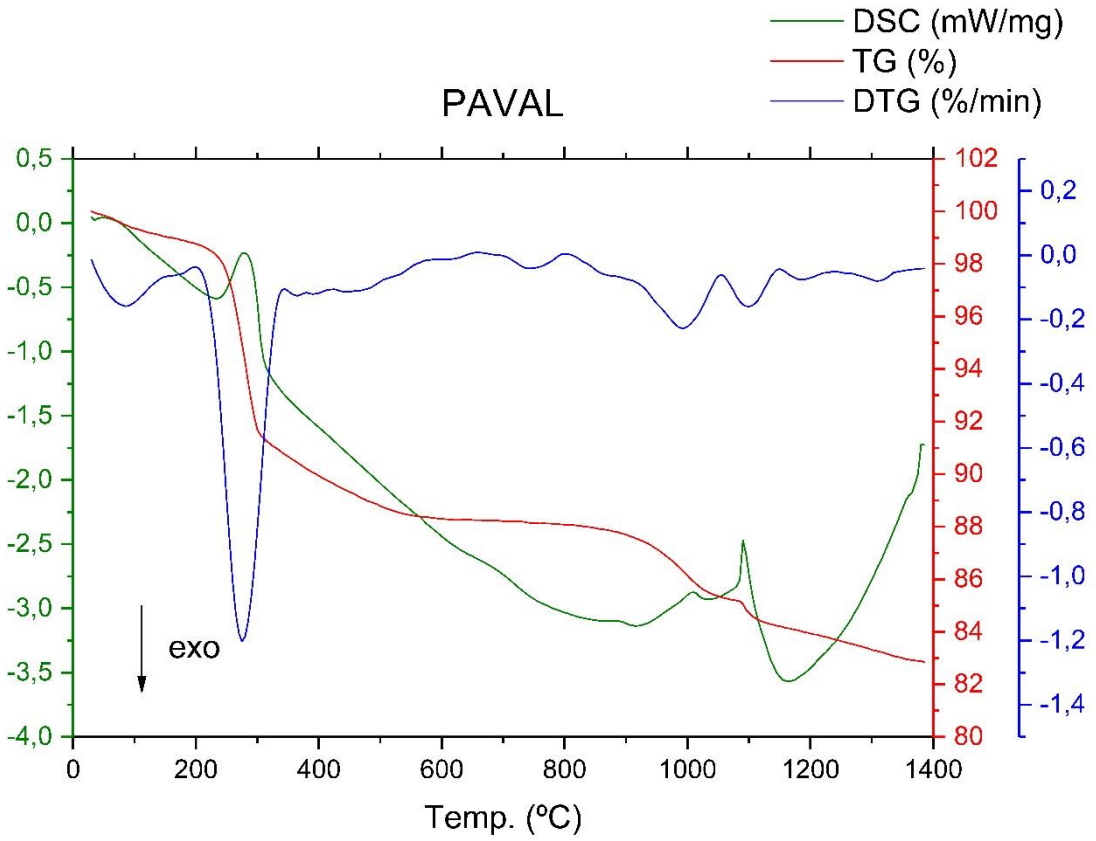


Figura 100. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) de las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL.

En la curva DSC del yeso (Figura 101), se pueden observar diferentes picos endotérmicos y un pico exotérmico. En primer lugar, aproximadamente hasta los 110 ºC, se produce un efecto endotérmico que se debe a la pérdida de humedad del material, lo cual provoca una pérdida de peso del 1%. En segundo lugar, existen dos efectos endotérmicos, los cuales se solapan, y que corresponden a la deshidratación del yeso en hemihidrato y en anhidrita III. El primero de ellos, producido a 150 ºC, corresponde a la pérdida de 1½ H_2O para formar la fase hemihidrato de sulfato cálcico (Ecuación 25), mientras que el segundo, producido a 190 ºC, corresponde a la pérdida de ½ H_2O para formar la fase β-anhidrita III o anhidrita soluble (Ecuación 26).[257,260,261] Estas dos reacciones provocan una pérdida de peso del 17,5%.

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot {}^{1}/_{2}\, H_2O + {}^{3}/_{2}\, H_2O$$ (Ecuación 25)[257,260]

$$CaSO_4 \cdot {}^1/_2\, H_2O \rightarrow CaSO_4(III) + {}^1/_2\, H_2O$$ (Ecuación 26)[257,260]

A 380 ºC se produce una reacción exotérmica asociada a la transformación de anhidrita III (soluble) en anhidrita II (insoluble) (Ecuación 27).[257,260] La pérdida de peso entre las temperaturas de 190 ºC y 380 ºC es del 2%.

$$CaSO_4(soluble) \rightarrow CaSO_4(insoluble)$$ (Ecuación 27)[257,260]

La siguiente reacción endotérmica se produce a 1.220 ºC y corresponde al paso de anhidrita II a anhidrita I. A partir de este punto se produce la descomposición del sulfato de calcio (Ecuación 28),[260] con una pérdida de peso del 3%. A 1.380 ºC se produce la última reacción endotérmica que corresponde a la fusión de una mezcla eutéctica de calcio y óxido de calcio.

$$CaSO_4(I) \rightarrow CaO + SO_2 + {}^1/_2\, O_2$$ (Ecuación 28)[260]

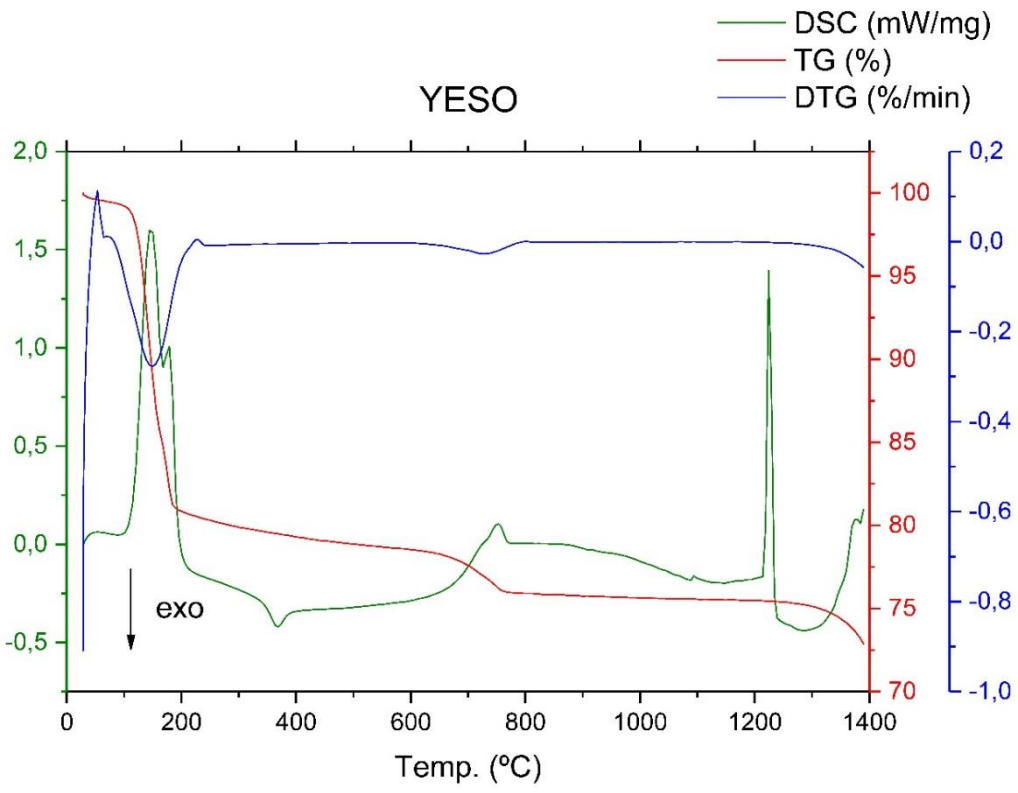


Figura 101. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del yeso.

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS).

Tal y como se ha indicado en la sección "2.8.5. Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS)", para el estudio morfológico se deposita una muestra representativa de material con todos los trabajos de preparación previos realizados (secado, molienda y tamizado) sobre cinta de grafito y se metaliza con carbono. Como se puede comprobar de forma general, en las imágenes obtenidas para los materiales se aprecia el aspecto pulverulento, constituido por partículas muy finas de tamaño inferior a 100 μm (luz del tamiz utilizado para el control granulométrico), con granos de especto anguloso en muchos casos debido al proceso de trituración previo. Todas las micrografías MEB han sido realizadas a 500 aumentos, de forma que se puede comparar directamente entre ellas el tamaño de partícula de los distintos materiales. Además, se puede comprobar el microanálisis EDS realizado en diferentes puntos de cada muestra en las tablas adjuntas a las micrografías.

En la Figura 102 se comprueba que la caliza ANAYA (C_A) está formada por granos de diferentes tamaños, siempre inferiores a 100 μm, y en muchos casos con aristas y superficies definidas, debido principalmente a las fracturas del proceso de molienda. El análisis EDS (Tabla 22) muestra tres zonas de diferente composición, aunque en las tres predomina el Ca, Mg y O. Existen además otros elementos minoritarios como son Al, Si y Fe en la zona 1 y Fe en la zona 3.

Para las calizas SANTO NICASIO 1 (C_SN_1) (Figura 103) y SANTO NICASIO 2 (C_SN_2) (Figura 104) se observan partículas de tamaño heterogéneo, si bien en la muestra C_SN_2 se identifican partículas de mayor tamaño con aristas definidas y superficies lisas debidas al proceso de molienda. Hay que recordar que la granulometría previa al proceso de molienda en la C_SN_2 es de 2,8-5 mm, mientras que en la C_SN_1 la granulometría es de 0-5 mm. Todas las partículas observadas en ambas muestras tienen un tamaño inferior a 100 μm.

El análisis EDS (Tabla 23) de la muestra C_SN_1 presenta cinco zonas de diferente composición, predominando en las zonas 1, 4 y 5 el Ca, Mg y O, y en las zonas 2 y 3 el Ca y O. En estas dos últimas zonas la composición de Mg es muy limitada. De

forma general también se puede observar la presencia de Al, Si, Fe y Yb, aunque en una proporción mínima en todas las zonas. En el análisis EDS (Tabla 24) de la muestra C_SN_2 la composición es muy parecida a la de la muestra C_SN_1, ya que hay que recordar que ambas muestras provienen de la misma materia prima y la única diferencia es la granulometría previa al proceso de molienda. La principal diferencia es la aparición de K en una de las zonas estudiadas, aunque en una proporción muy pequeña (0,17%).

En la muestra analizada para la caliza TITAN (C_T) (Figura 105), la proporción granulométrica es diferente a la estudiada en la C_A, C_SN_1 y C_SN_2. Se puede observar un mayor número de partículas de gran tamaño, aunque siempre inferior a 100 µm. Esto se puede deber a la mayor dureza de los granos de la C_T en comparación con las otras tres, ya que el tiempo de molienda en todas las muestras es el mismo. Además, se observa que los granos de mayor tamaño no poseen aristas ni superficies tan definidas, lo cual puede ser producido por la dificultad de fragmentación de los granos en el proceso de molienda y a la necesidad de infringir un mayor número de impactos para reducir el tamaño, lo que hace que las caras sean golpeadas un mayor número de veces y estas sean redondeadas. Las partículas de menor tamaño sí presentan caras lisas mejor definidas.

En cuanto al análisis EDS (Tabla 25), las zonas estudiadas se pueden agrupar en tres zonas diferenciadas y presentan una mayor composición en Ca y O, con un mayor % de Ca en la C_A comparado con las otras tres calizas estudiadas. También se observan diferentes porcentajes de Mg, aunque en una proporción mucho menor que en las otras calizas, coincidiendo con los resultados de FRX, Al, Si, K y Fe.

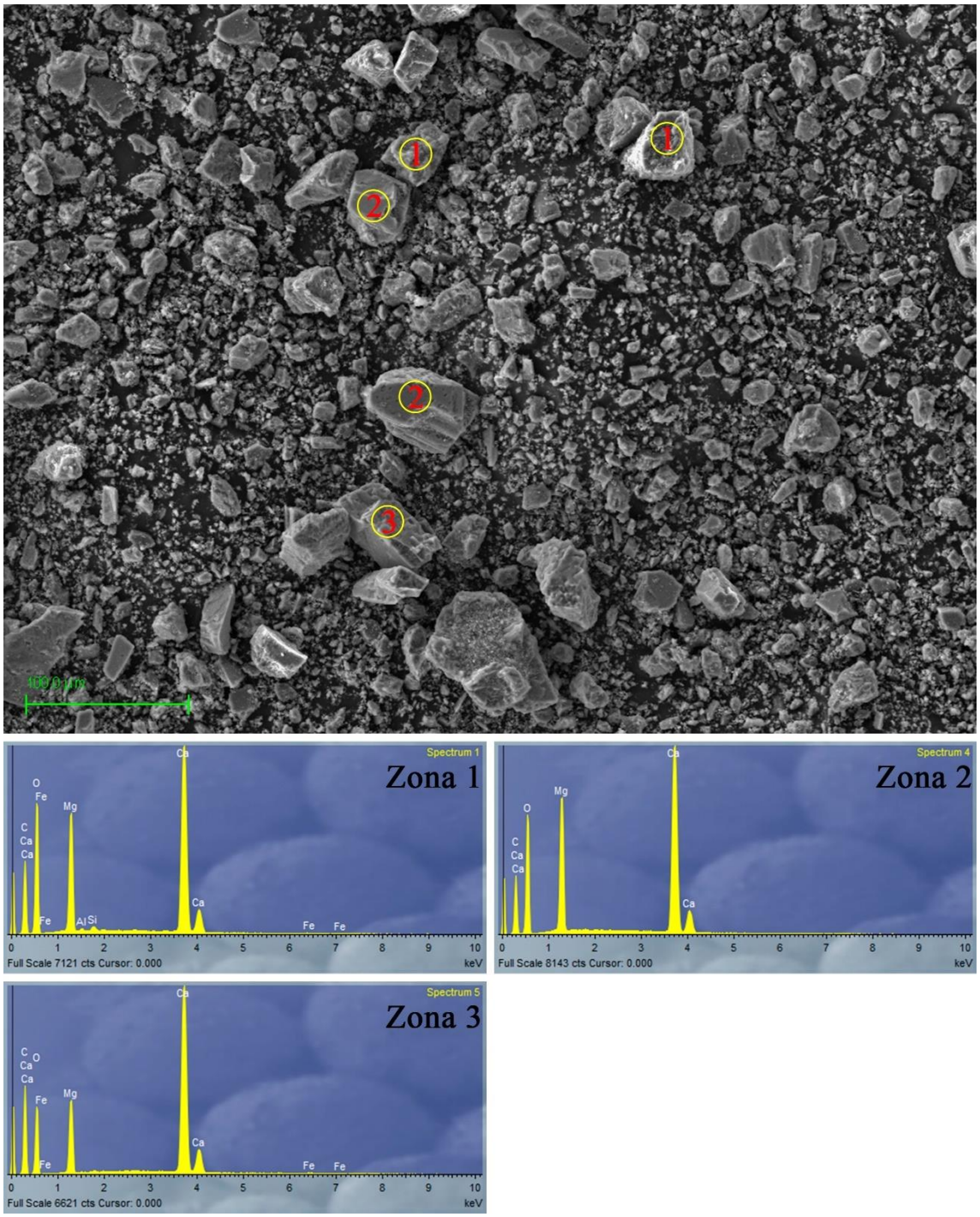


Figura 102. Micrografía MEB de polvo de caliza ANAYA (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3.

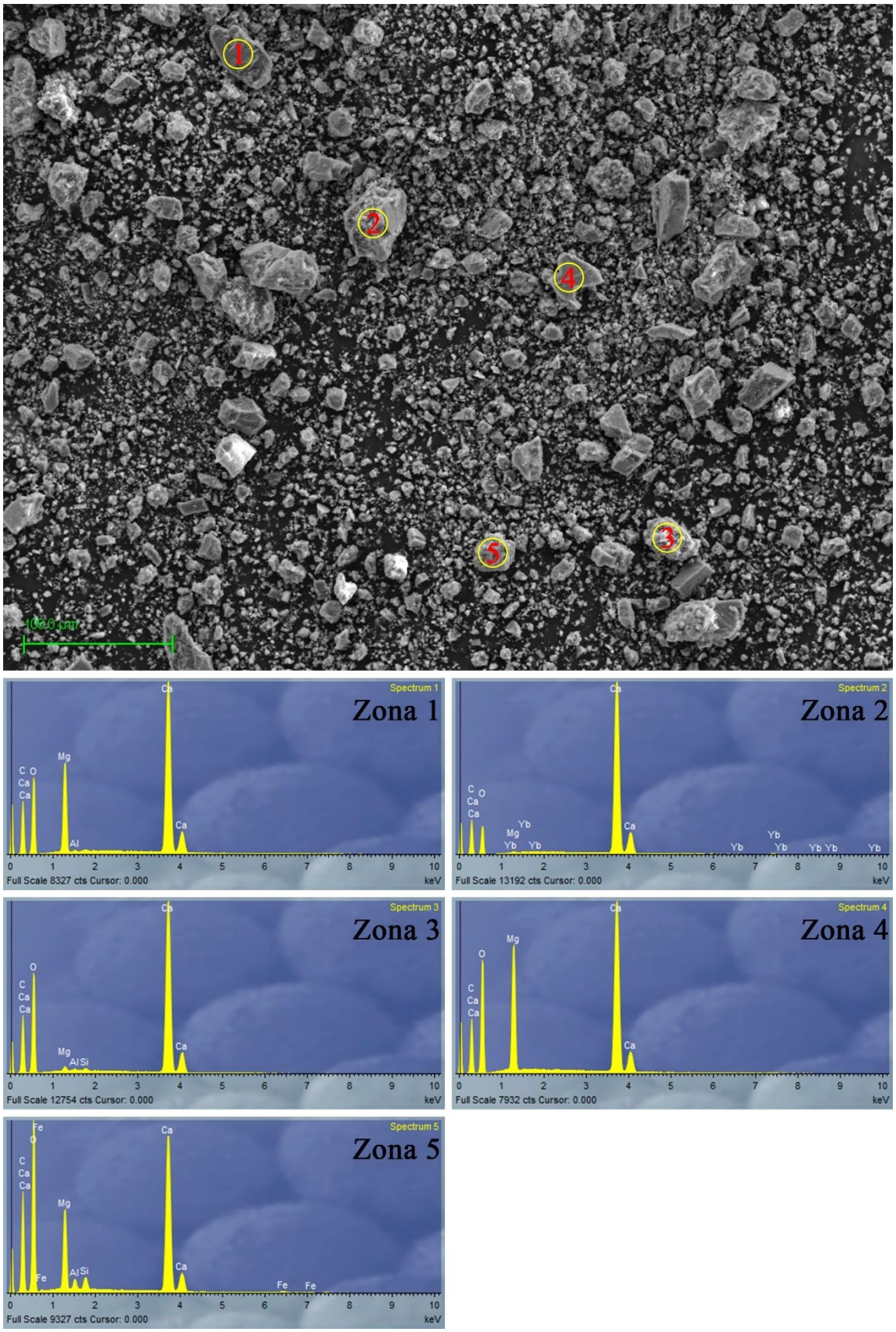


Figura 103. Micrografía MEB de polvo de caliza SANTO NICASIO 1 (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5.

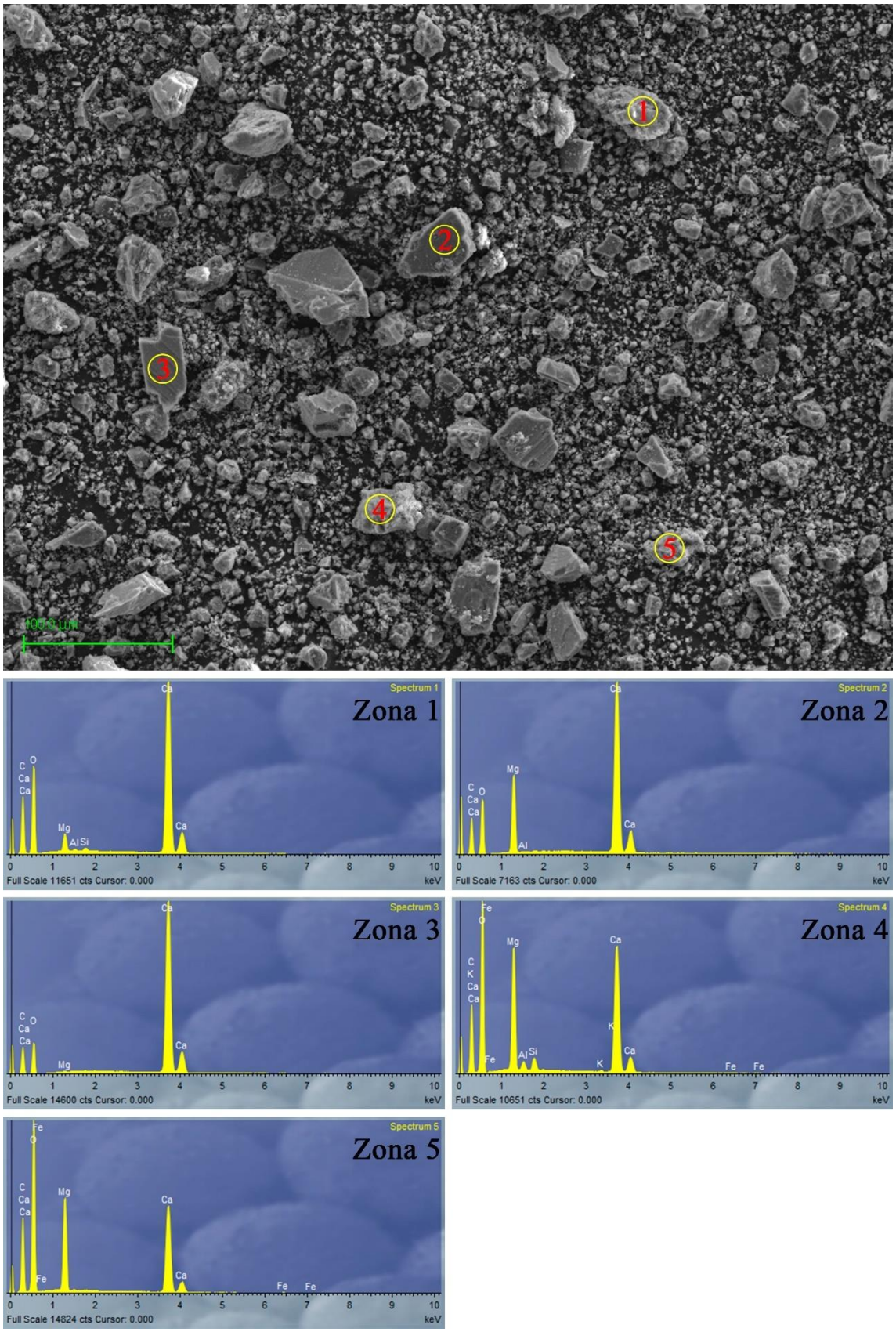


Figura 104. Micrografía MEB de polvo de caliza SANTO NICASIO 2 (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5.

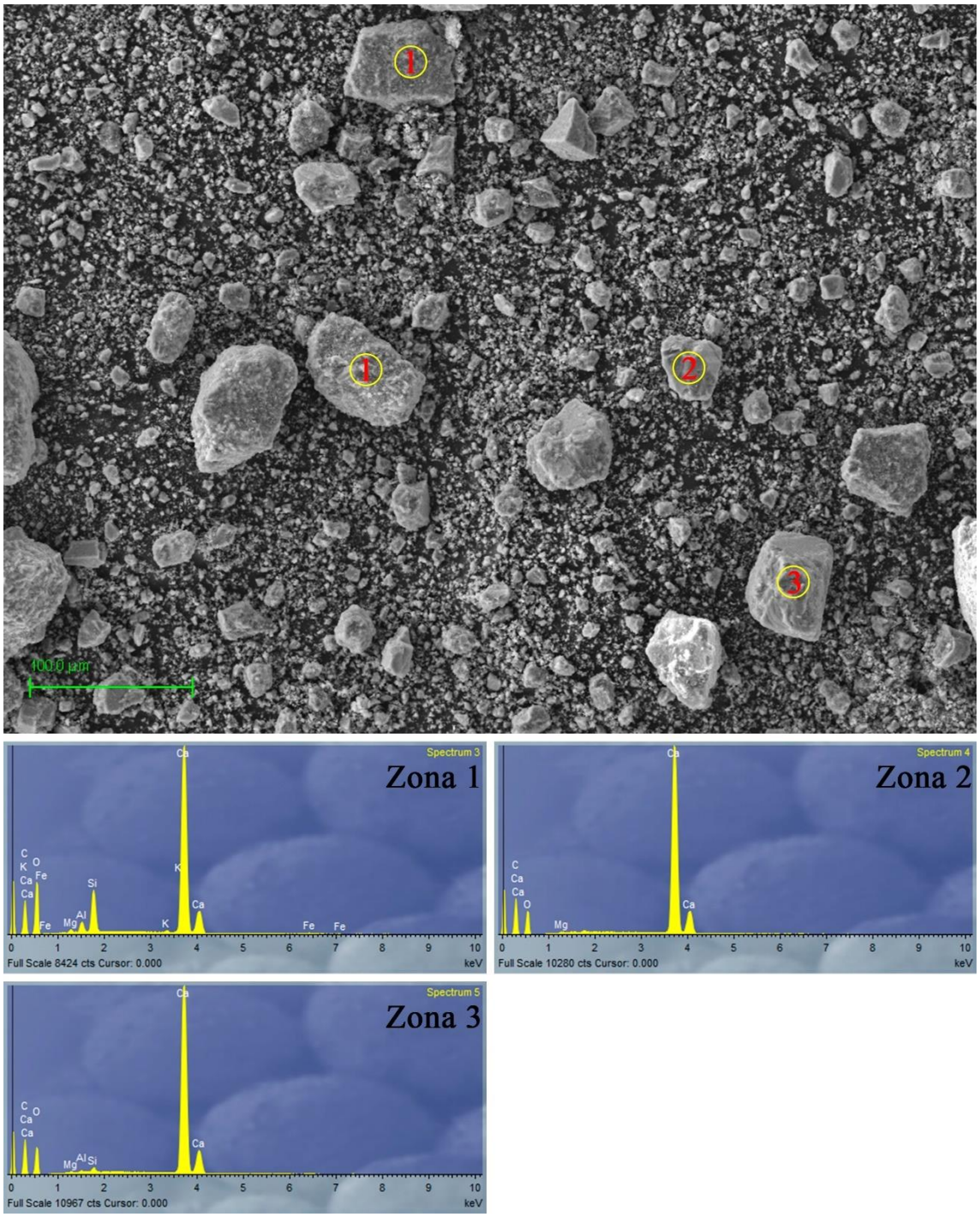


Figura 105. Micrografía MEB de polvo de caliza TITAN (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3.

Tabla 22. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 102 (polvo de caliza ANAYA).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1	2	3
O	61,17 ± 0,82	61,22 ± 1,31	53,90 ± 0,00
Mg	12,63 ± 0,79	15,17 ± 0,45	10,19 ± 0,00
Al	0,25 ± 0,08	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Si	0,51 ± 0,08	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Ca	25,17 ± 1,79	23,62 ± 1,76	35,46 ± 0,00
Fe	0,28 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,45 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 23. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 103 (polvo de caliza SANTO NICASIO 1).

Elementos (% en peso)	Zona				
	1	2	3	4	5
O	55,68 ± 0,00	48,00 ± 0,00	67,53 ± 0,00	59,23 ± 0,00	67,16 ± 0,00
Mg	12,20 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,63 ± 0,00	14,19 ± 0,00	8,32 ± 0,00
Al	0,16 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,19 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,96 ± 0,00
Si	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,24 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,16 ± 0,00
Ca	31,96 ± 0,00	50,61 ± 0,00	31,41 ± 0,00	26,58 ± 0,00	21,84 ± 0,00
Fe	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,56 ± 0,00
Yb	0,00 ± 0,00	1,09 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 24. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 104 (polvo de caliza SANTO NICASIO 2).

Elementos (% en peso)	Zona				
	1	2	3	4	5
O	64,28 ± 0,00	51,57 ± 0,00	50,24 ± 0,00	65,41 ± 0,00	70,74 ± 0,00
Mg	2,48 ± 0,00	12,01 ± 0,00	0,28 ± 0,00	13,08 ± 0,00	12,73 ± 0,00
Al	0,28 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,87 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Si	0,35 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,23 ± 0,00	0,00 ± 0,00
K	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,17 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Ca	32,61 ± 0,00	36,26 ± 0,00	49,48 ± 0,00	18,90 ± 0,00	16,30 ± 0,00
Fe	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,34 ± 0,00	0,23 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 25. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 105 (polvo de caliza TITAN).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1	2	3
O	54,22 ± 2,43	44,15 ± 0,00	45,95 ± 0,00
Mg	0,48 ± 0,10	0,29 ± 0,00	0,27 ± 0,00
Al	1,03 ± 0,35	0,00 ± 0,00	0,25 ± 0,00
Si	4,00 ± 1,94	0,00 ± 0,00	0,66 ± 0,00
K	0,26 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Ca	39,50 ± 0,07	55,56 ± 0,00	52,87 ± 0,00
Fe	0,52 ± 0,11	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

En el estudio morfológico de la arcilla amarilla (A_A) (Figura 106) y la arcilla negra (A_N) (Figura 107) se observan tamaños de partícula muy parecidos, con granos de tamaño heterogéneo y de diferente forma (redondeados y angulosos). En la arcilla roja (A_R) (Figura 108) las partículas de forma general son de menor tamaño, más homogéneo, y de forma redondeada en la mayoría de los granos. En todos los casos no se observan partículas de tamaño superior a 100 µm. Según el análisis EDS, de forma general en la A_A (Tabla 26), A_N (Tabla 27) y A_R (Tabla 28) los elementos con un mayor % son Si, Al y O, como era de esperar en el caso de las arcillas y coincidiendo con el análisis de FRX (Tabla 20). En el caso de la A_A se pueden identificar seis zonas de composición diferenciada, con diferentes % de K, Ca, Fe y en menor proporción de Na, Mg, Ti y Cu. En el caso de la A_N se pueden identificar cuatro zonas de composición diferenciada, con diferentes % de K y Fe principalmente y en menor proporción de Na, Mg, S, Ca y Ti. En el caso del S, para las tres arcillas solo se identifica en la A_N y en valores inferiores al 0,5%. Para el análisis de la A_R se puede identificar tres zonas con diferente composición y como elemento con mayor %, además del Si, Al y O, el Fe, con una composición más elevada que en el caso de la arcilla amarilla y la arcilla negra. Además, se puede observar en menor proporción la presencia de Na, Mg, K, Ca y Ti.

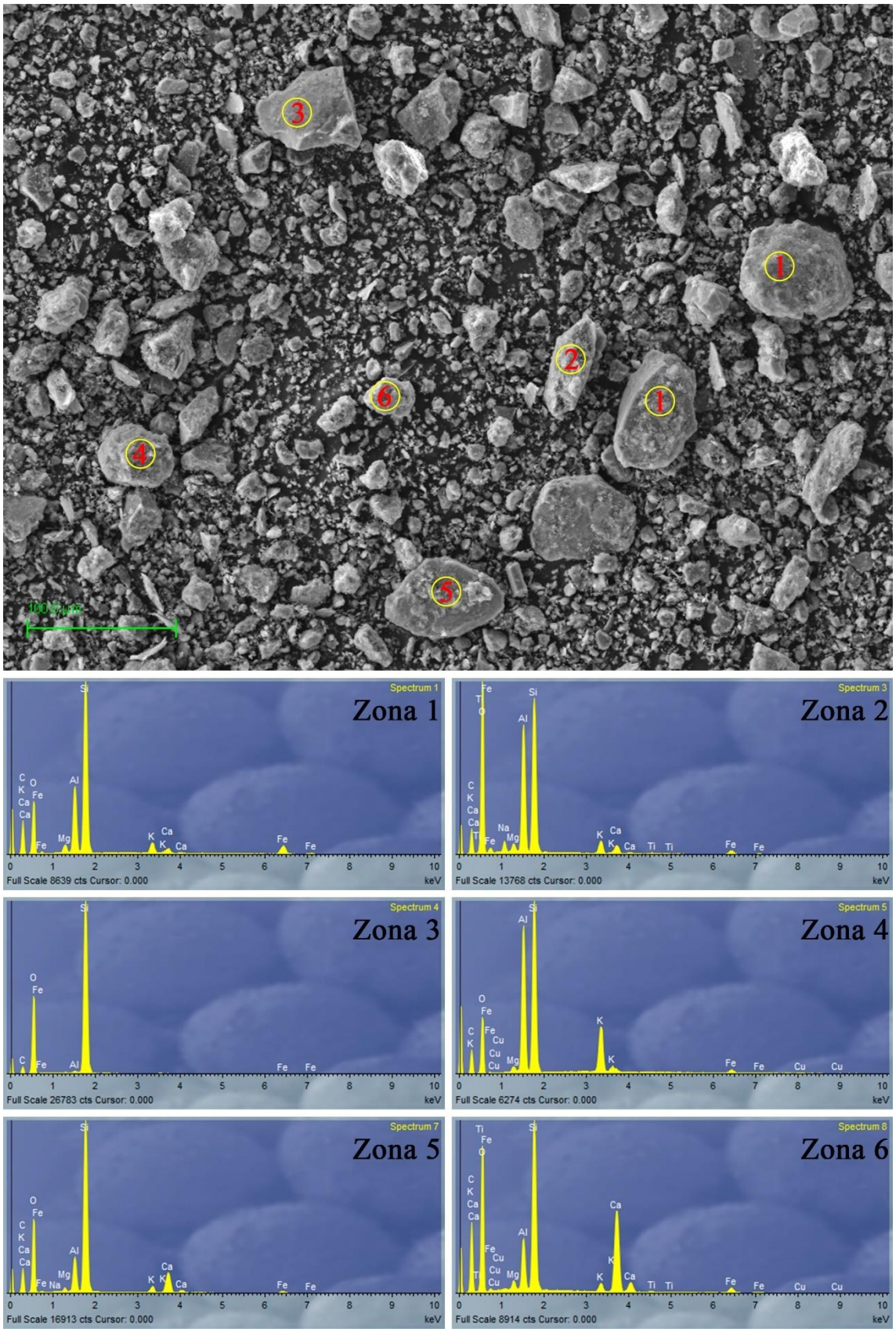


Figura 106. Micrografía MEB de polvo de arcilla amarilla (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5-6.

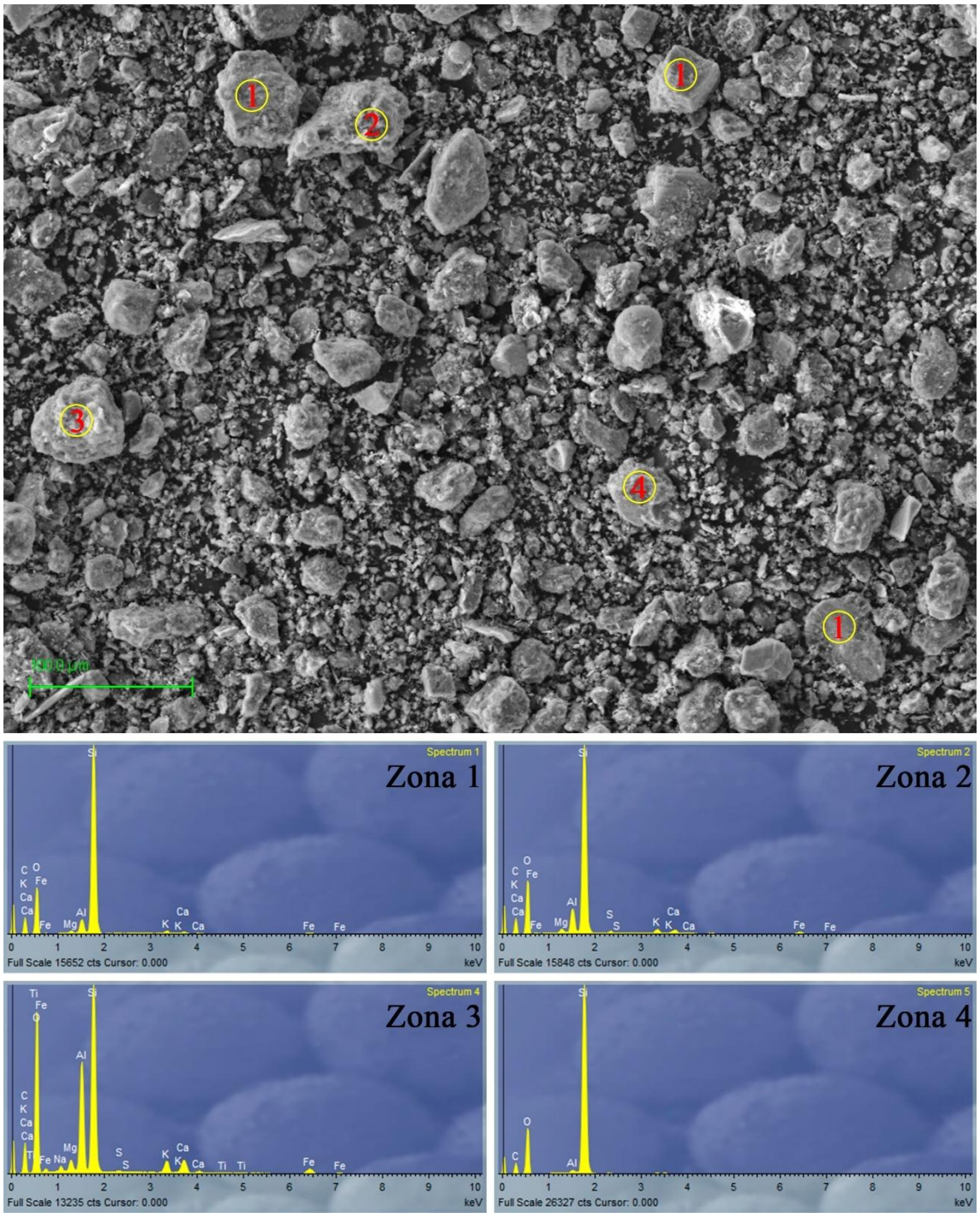


Figura 107. Micrografía MEB de polvo de arcilla negra (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4.

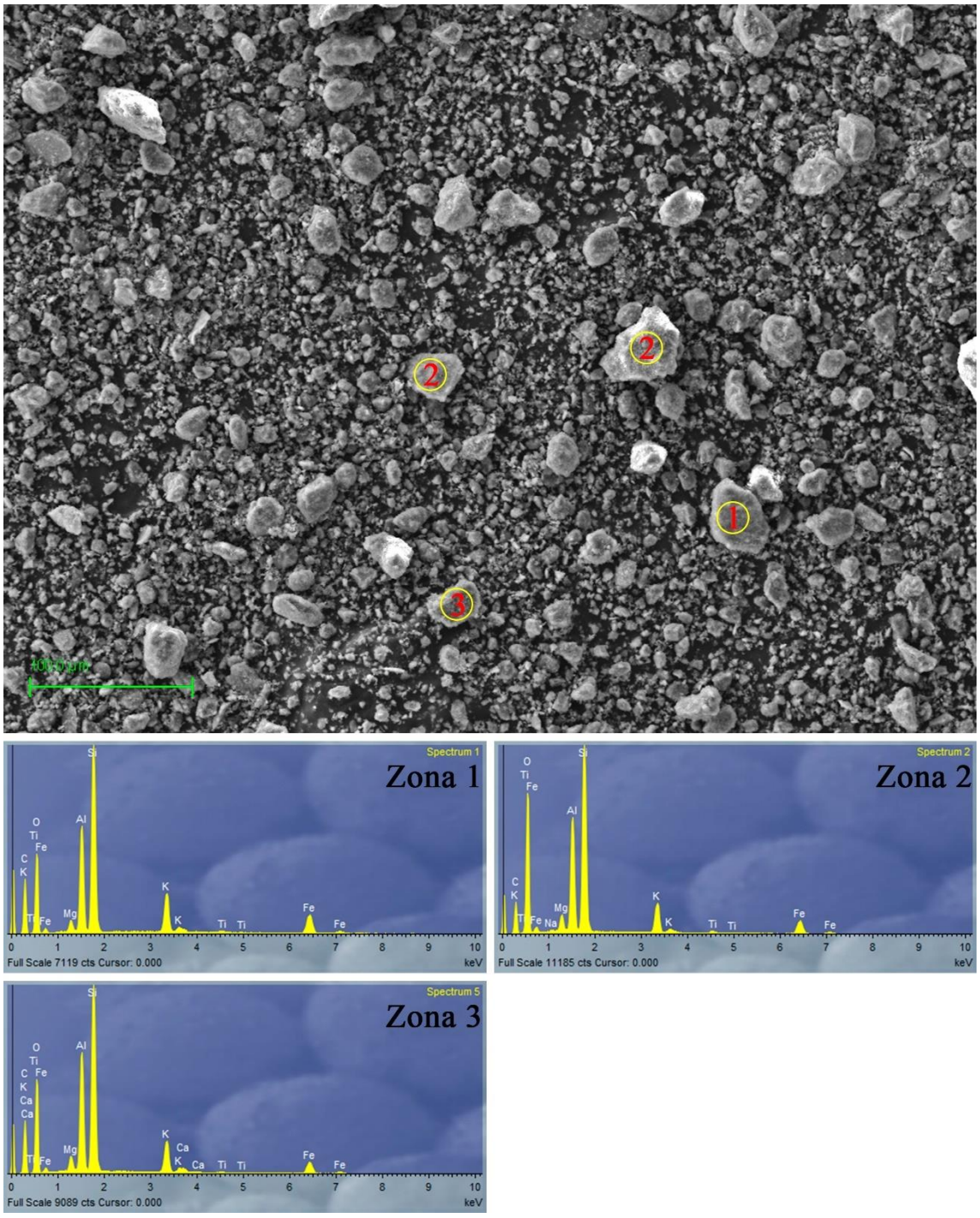


Figura 108. Micrografía MEB de polvo de arcilla roja (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3.

Tabla 26. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 106 (polvo de arcilla amarilla).

Elementos (% en peso)	Zona					
	1	2	3	4	5	6
O	46,45 ± 2,99	58,65 ± 0,00	59,17 ± 0,00	38,86 ± 0,00	53,12 ± 0,00	60,35 ± 0,00
Na	0,00 ± 0,00	1,81 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,19 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Mg	1,24 ± 0,15	0,93 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,71 ± 0,00	0,62 ± 0,00	0,94 ± 0,00
Al	8,04 ± 1,42	13,01 ± 0,00	0,21 ± 0,00	17,93 ± 0,00	5,34 ± 0,00	4,58 ± 0,00
Si	29,20 ± 2,69	19,47 ± 0,00	39,94 ± 0,00	28,24 ± 0,00	30,69 ± 0,00	16,85 ± 0,00
K	2,59 ± 0,34	2,25 ± 0,00	0,00 ± 0,00	11,33 ± 0,00	1,77 ± 0,00	1,18 ± 0,00
Ca	7,80 ± 2,93	1,64 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	6,47 ± 0,00	13,43 ± 0,00
Ti	0,00 ± 0,00	0,24 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,23 ± 0,00
Fe	4,70 ± 1,32	2,00 ± 0,00	0,68 ± 0,00	2,30 ± 0,00	1,80 ± 0,00	2,20 ± 0,00
Cu	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,63 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,24 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 27. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 107 (polvo de arcilla negra).

Elementos (% en peso)	Zona			
	1	2	3	4
O	46,44 ± 1,58	47,26 ± 0,00	57,20 ± 0,00	49,26 ± 0,00
Na	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,79 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Mg	3,29 ± 0,85	0,75 ± 0,00	1,22 ± 0,00	0,46 ± 0,00
Al	5,64 ± 1,02	4,61 ± 0,00	10,85 ± 0,00	50,28 ± 0,00
Si	32,92 ± 3,12	41,81 ± 0,00	22,50 ± 0,00	0,00 ± 0,00
S	0,00 ± 0,00	0,50 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,00 ± 0,00
K	0,91 ± 0,14	1,44 ± 0,00	1,98 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Ca	3,88 ± 2,04	1,42 ± 0,00	2,51 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Ti	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Fe	6,92 ± 1,72	2,21 ± 0,00	2,59 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 28. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 108 (polvo de arcilla roja).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1	2	3
O	40,55 ± 0,00	52,82 ± 1,73	44,63 ± 0,00
Na	0,00 ± 0,00	0,25 ± 0,01	0,00 ± 0,00
Mg	1,43 ± 0,00	1,95 ± 0,27	1,78 ± 0,00
Al	12,25 ± 0,00	11,28 ± 0,42	13,37 ± 0,00
Si	26,16 ± 0,00	22,06 ± 0,60	26,10 ± 0,00
K	7,75 ± 0,00	4,73 ± 0,54	6,24 ± 0,00
Ca	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,79 ± 0,00
Ti	0,52 ± 0,00	0,63 ± 0,16	0,23 ± 0,00
Fe	11,34 ± 0,00	6,31 ± 0,62	6,86 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Para los subproductos industriales, en la Figura 109 se muestra la micrografía MEB a 500 aumentos de la chamota (CHM), en la que se pueden observar partículas de diferentes tamaños, siendo más numerosas las de menor tamaño y todas inferiores a 100 µm. La morfología de las partículas es variada, pudiéndose apreciar particular redondeadas y otras más angulosas.

El microanálisis EDS muestra 5 zonas con diferente composición (Tabla 29), si bien los elementos mayoritarios son Si, Al y O, seguidos de K, Ca, Fe y en menor % Na, Mg, P, S, Ti y Cu. La distribución de los elementos en el microanálisis de la chamota se asemeja a la composición en el ensayo EDS de las arcillas.

En el caso de los lodos de corte y pulido de mármol (MRM) (Figura 110), las partículas son de un tamaño mucho menor, con un aspecto más pulverulento, debido a que la materia prima es recepcionada con un pequeño tamaño de partícula por la naturaleza de su obtención (lodos del proceso de corte y pulido de las tablas de mármol), tal y como se pudo observar en los trabajos de tamizado. En este caso, la mayoría de las partículas poseen un tamaño inferior a 50 µm. Se pueden observar conglomerados de partículas y algunos fragmentos de mayor tamaño.

El análisis EDS (Tabla 30) muestra tres zonas con diferente composición en la que los elementos con un mayor % son Ca y O, aunque las diferencias residen en el % de elementos menores, como es el caso de Mg, S y Cu, siempre en cantidades inferiores al 0,50%. Está composición concuerda con los resultados de DRXP y FRX correspondientes al carbonato cálcico.

En la Figura 111 se observa la micrografía MEB realizada para las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL (PVL) con partículas de tamaño heterogéneo, aunque la gran mayoría no supera los 50 µm. Al igual que el MRM, el PVL es recepcionado en el laboratorio en forma pulverulenta, siendo necesario muy poco tiempo de molienda para homogeneizar el material y eliminar los aglomerados de mayor tamaño. Se puede observar una mayor cantidad de cinta de carbono (fondo negro) sin partículas adheridas, lo cual puede ser debido a la forma de las mismas, con aristas definidas, que pueden dificultar la adhesión y permanencia en la cinta de carbono. El microanálisis EDS (Tabla 31) muestra 5 zonas puntuales con composición variable, si bien los elementos mayoritarios en todas ellas son Al y O, lo cual concuerda con el análisis de FRX. También se puede observar diferentes composiciones en función de la

zona de Mg, Si y K, así como en menor medida F, Na, S, Cl, Ca, Ti, Fe, Cu y Ba. Esta composición concuerda con las fases identificadas en el ensayo de DRXP.

Finalmente, en la Figura 112 se muestra la micrografía MEB de la muestra de yeso (Y). Las partículas son muy heterogéneas, con granos de tamaño inferior a las 10 μm, aglomerados y partículas de mayor tamaño, pero inferiores a las 100 μm. Algunas partículas tienen una forma alargada, aunque en su mayoría son redondeadas. Los resultados del microanálisis EDS realizados muestran dos zonas de composición diferenciada (Tabla 32). En las dos zonas los elementos predominantes son S, Ca y O, lo cual concuerda con los análisis de DRXP y FRX. El elemento diferenciador entre las dos zonas es el Mg, el cual se puede observar de forma puntual en uno de los granos analizados.

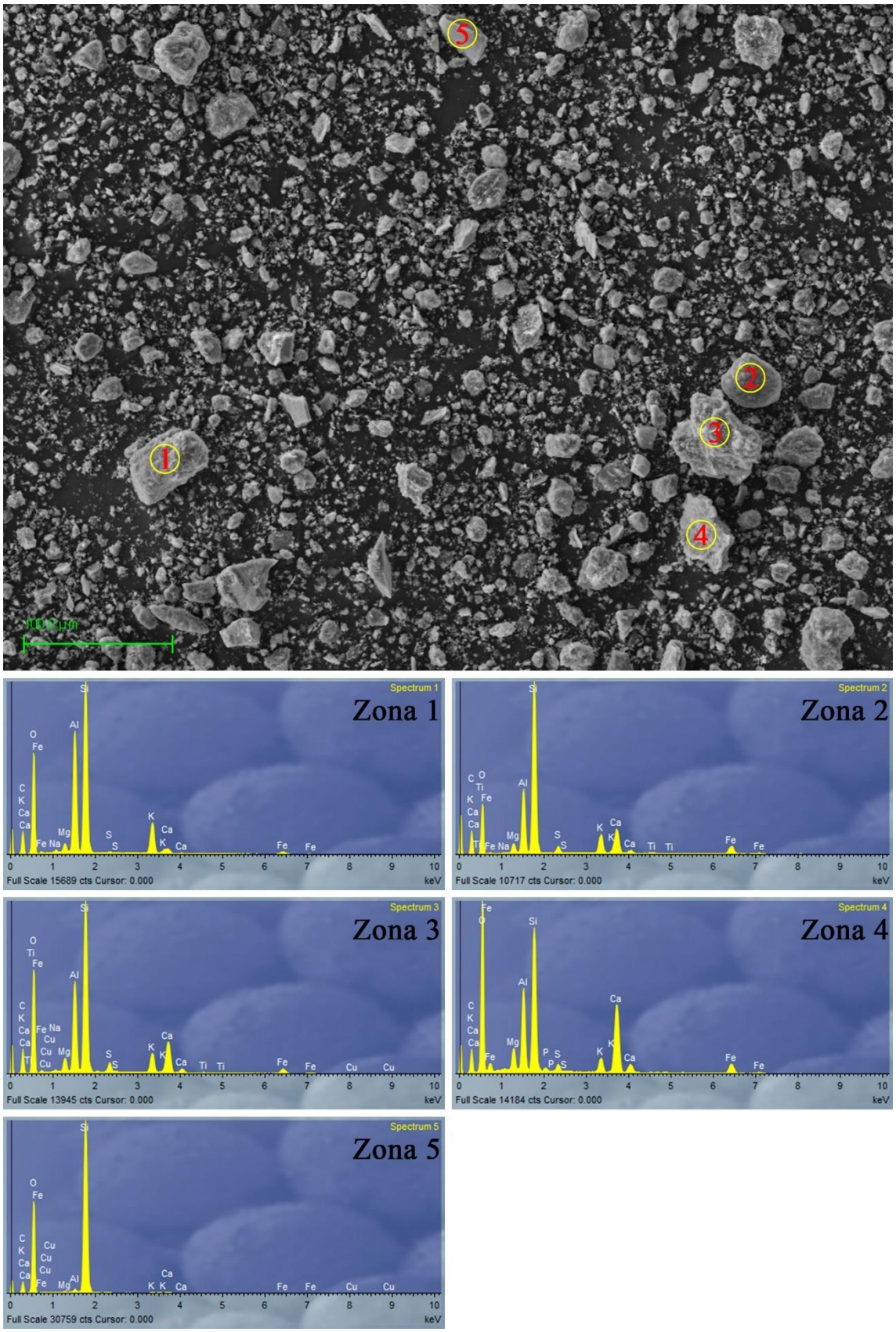


Figura 109. Micrografía MEB de polvo de chamota (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5.

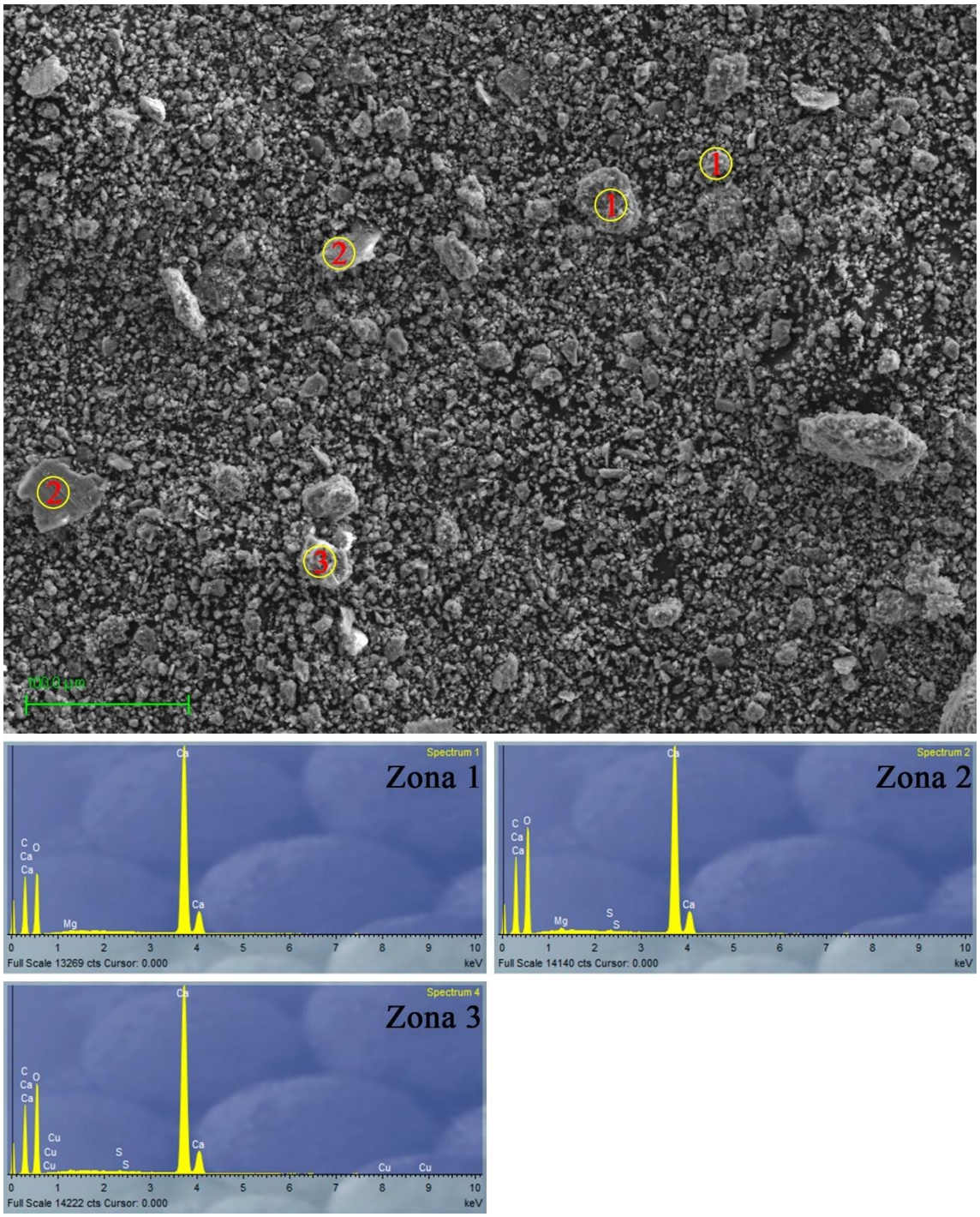


Figura 110. Micrografía MEB de polvo de lodos de corte y pulido de mármol (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3.

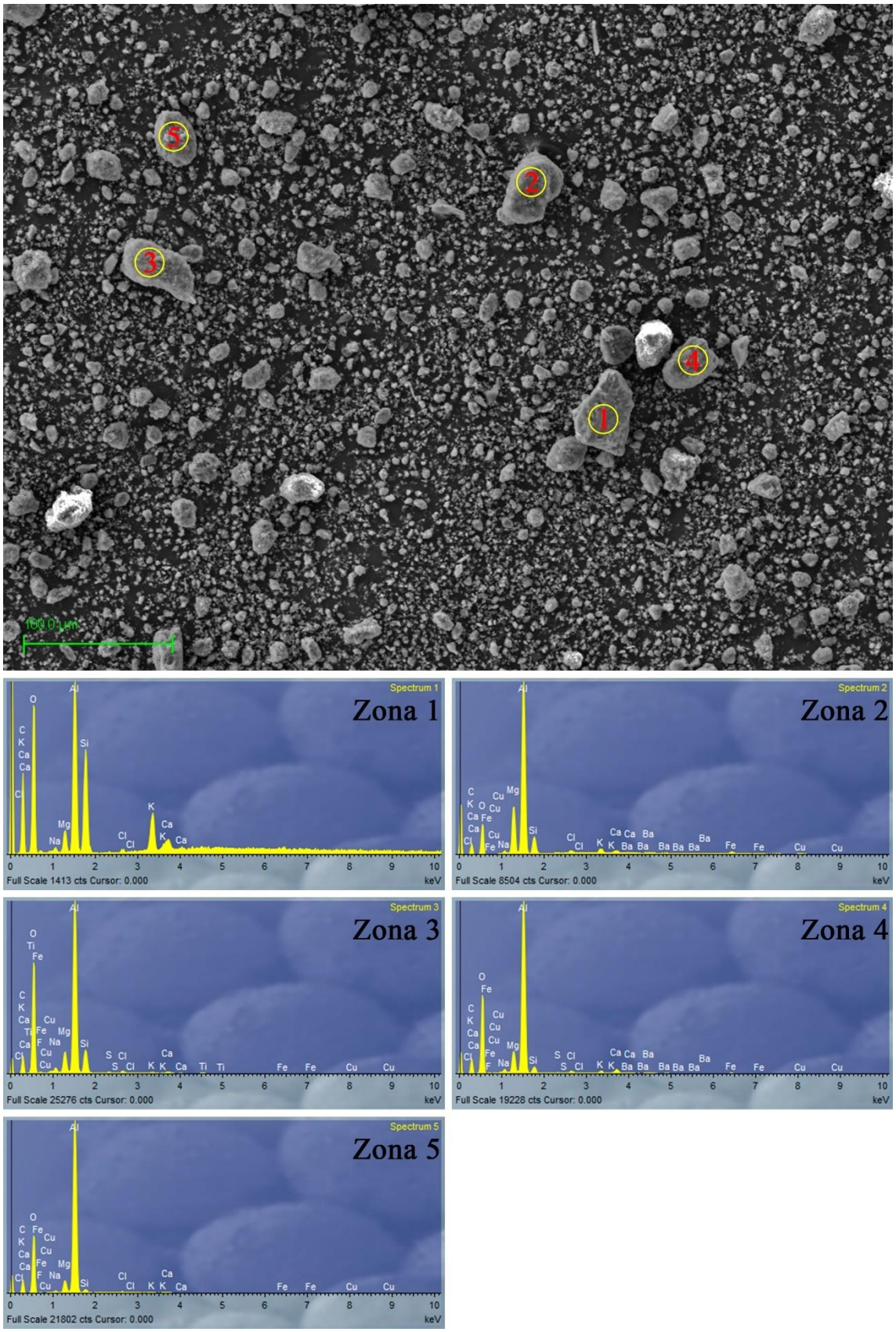


Figura 111. Micrografía MEB de polvo de escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4-5.

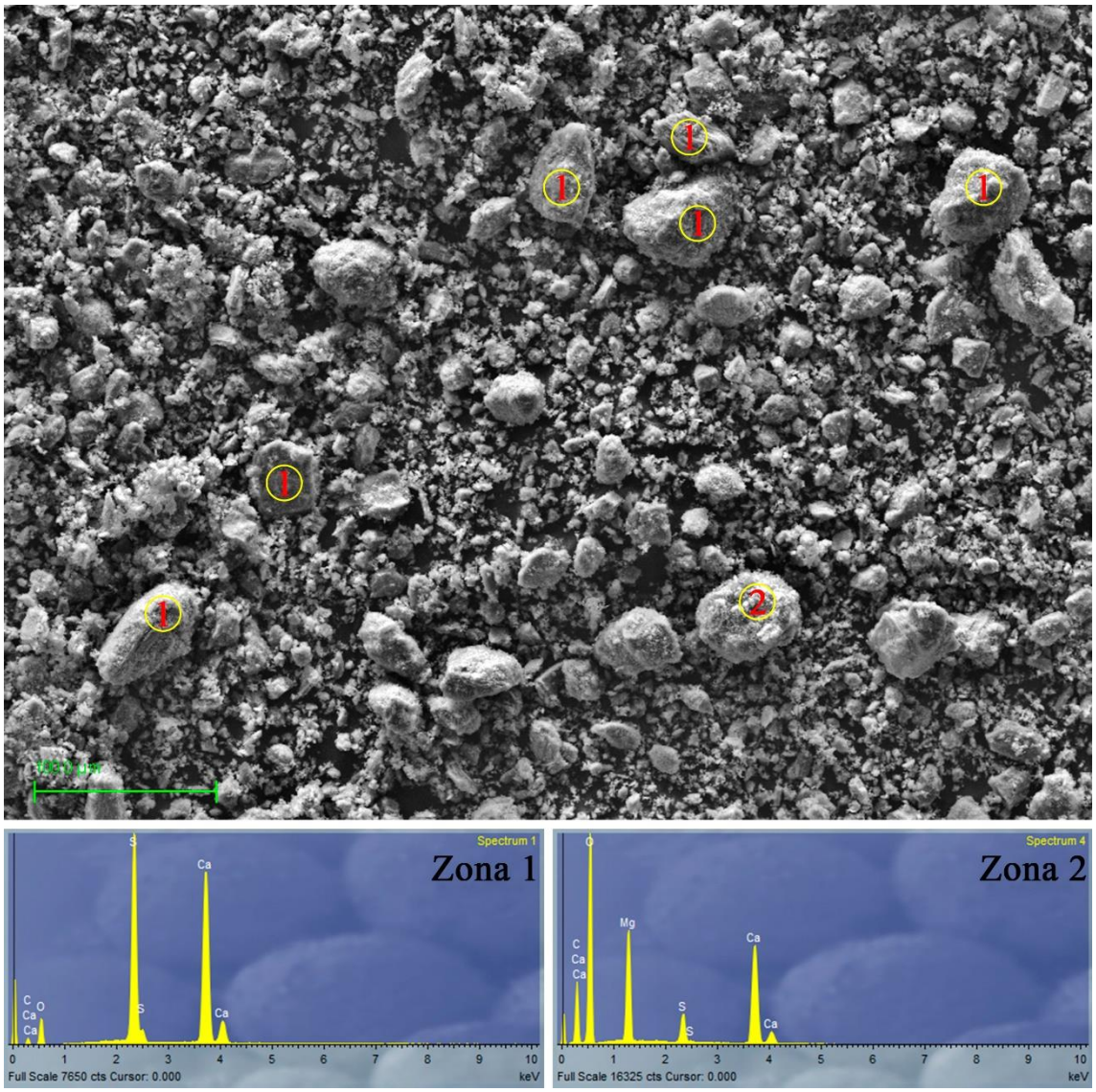


Figura 112. Micrografía MEB de polvo de yeso (x500) y espectros EDS en las zonas 1-2.

Tabla 29. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 109 (polvo de chamota).

Elementos (% en peso)	**Zona**				
	1	2	3	4	5
O	50,69 ± 0,00	39,84 ± 0,00	51,36 ± 0,00	59,38 ± 0,00	61,77 ± 0,00
Na	0,35 ± 0,00	0,18 ± 0,00	0,29 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Mg	0,99 ± 0,00	1,54 ± 0,00	1,68 ± 0,00	2,21 ± 0,00	0,14 ± 0,00
Al	13,86 ± 0,00	9,00 ± 0,00	9,82 ± 0,00	7,06 ± 0,00	0,51 ± 0,00
Si	24,58 ± 0,00	29,43 ± 0,00	21,95 ± 0,00	13,75 ± 0,00	36,71 ± 0,00
P	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,42 ± 0,00	0,00 ± 0,00
S	0,27 ± 0,00	1,46 ± 0,00	1,49 ± 0,00	0,75 ± 0,00	0,00 ± 0,00
K	6,46 ± 0,00	4,88 ± 0,00	3,66 ± 0,00	1,95 ± 0,00	0,13 ± 0,00
Ca	1,12 ± 0,00	7,03 ± 0,00	6,63 ± 0,00	10,48 ± 0,00	0,35 ± 0,00
Ti	0,00 ± 0,00	0,53 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Fe	1,68 ± 0,00	6,11 ± 0,00	2,69 ± 0,00	4,00 ± 0,00	0,20 ± 0,00
Cu	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,19 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 30. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 110 (polvo de lodos de corte y pulido de mármol).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1	2	3
O	62,06 ± 2,67	61,94 ± 2,67	65,39 ± 0,00
Mg	0,28 ± 0,02	0,33 ± 0,02	0,00 ± 0,00
S	0,00 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,14 ± 0,00
Ca	37,67 ± 2,69	37,58 ± 2,69	34,17 ± 0,00
Cu	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,30 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 31. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 111 (polvo de escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL).

Elementos (% en peso)	Zona				
	1	2	3	4	5
O	57,76 ± 0,00	29,56 ± 0,00	55,04 ± 0,00	50,41 ± 0,00	48,20 ± 0,00
F	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,83 ± 0,00	1,20 ± 0,00	1,24 ± 0,00
Na	0,72 ± 0,00	0,79 ± 0,00	1,20 ± 0,00	1,03 ± 0,00	0,55 ± 0,00
Mg	2,46 ± 0,00	10,89 ± 0,00	3,72 ± 0,00	4,64 ± 0,00	2,92 ± 0,00
Al	17,05 ± 0,00	42,68 ± 0,00	29,61 ± 0,00	35,94 ± 0,00	43,35 ± 0,00
Si	12,97 ± 0,00	7,21 ± 0,00	5,89 ± 0,00	2,07 ± 0,00	1,63 ± 0,00
S	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,21 ± 0,00	0,19 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Cl	0,55 ± 0,00	0,98 ± 0,00	0,56 ± 0,00	0,63 ± 0,00	0,41 ± 0,00
K	6,60 ± 0,00	1,78 ± 0,00	0,27 ± 0,00	0,74 ± 0,00	0,39 ± 0,00
Ca	1,89 ± 0,00	1,01 ± 0,00	0,56 ± 0,00	1,37 ± 0,00	0,47 ± 0,00
Ti	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Fe	0,00 ± 0,00	2,63 ± 0,00	0,31 ± 0,00	0,52 ± 0,00	0,45 ± 0,00
Cu	0,00 ± 0,00	1,05 ± 0,00	0,64 ± 0,00	0,49 ± 0,00	0,39 ± 0,00
Ba	0,00 ± 0,00	1,42 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,77 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 32. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 112 (polvo de yeso).

Elementos (% en peso)	Zona	
	1	2
O	57,64 ± 2,69	70,08 ± 0,00
Mg	0,00 ± 0,00	2,91 ± 0,00
S	19,51 ± 0,98	2,91 ± 0,00
Ca	22,85 ± 1,71	14,94 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

3.1.5. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

Los grupos funcionales presentes en las materias primas y en los subproductos industriales han sido identificados por la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Como se ha indicado anteriormente, esta técnica refleja las vibraciones características de los grupos de átomos.

Según los patrones de DRXP, la caliza ANAYA (C_A) (Figura 80), SANTO NICASIO 1 (C_SN_1) (Figura 81) y SANTO NICASIO 2 (C_SN_2) (Figura 82), están compuestas mineralógicamente por calcita y dolomita. En el caso de la caliza TITAN (C_T) (Figura 83), la composición mineralógica es calcita y cuarzo. Además, según los resultados del análisis por FRX, comprobamos como la C_A posee un alto contenido en MgO, siendo inferior en el caso de las calizas C_SN_1 y C_SN_2, y muy inferior en la C_T. Los minerales de carbonato se caracterizan por enlaces altamente anisodésmicos, compuestos de aniones como CO_3^{2-} en los minerales, algo independientes de su entorno molecular. Sus vibraciones influyen en los espectros de absorción de los carbonatos. El ion CO_3^{2-} libre es plano y provoca cuatro vibraciones intramoleculares, como son ν_1 (estiramiento simétrico), ν_2 (flexión más allá del plano), ν_3 (estiramiento simétrico) y ν_4 (doblando el plano).[262] En los cuatro espectros se puede comprobar la presencia de los carbonatos por las vibraciones representadas en las bandas de absorción. Según los espectros de absorción, la C_A (Figura 113) muestra bandas de absorción correspondientes a calcita de bajo contenido en Mg, concretamente las centradas en 1796 cm^{-1} ($\nu_1+\nu_4$) y 878 cm^{-1} (ν_2), así como una banda centrada en 1429 cm^{-1} correspondiente a calcita con alto contenido en Mg (ν_3). En el espectro de absorción de la dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], donde la estructura de los iones planos CO_3^{2-} está intercalada con cationes Ca^{2+} y Mg^{2+}, la banda de absorción ν_4 se encuentra cercana a 729 cm^{-1}, pudiendo observar en la C_A una banda centrada en 728 cm^{-1}.[262-264] En el caso de la C_SN_1 (Figura 114) y C_SN_2 (Figura 115), se muestran bandas de absorción correspondientes a calcita de bajo contenido en Mg, concretamente las centradas en 1796 cm^{-1} ($\nu_1+\nu_4$), 1408 cm^{-1} y 1409 cm^{-1} (ν_3), 873 cm^{-1} y 874 cm^{-1} (ν_2) y 712 cm^{-1} (ν_4), una banda centrada en 728 cm^{-1} correspondiente a la dolomita (ν_4), dos bandas centradas en 1035 cm^{-1} y 540 cm^{-1}

correspondientes a feldespatos y una banda centrada en 470 cm^{-1} correspondiente a la deformación angular del Si-O-Si.[262-267] Se puede comprobar cómo la banda centrada a 728 cm^{-1} tiene una mayor intensidad en el espectro de la C_A, comparado con los espectros de la C_SN_1 y la C_SN_2, lo cual concuerda con la mayor proporción de dolomita en su composición debida a la mayor concentración de MgO, ya que según los resultados del análisis por FRX (Tabla 19), estas concentraciones varían desde el 19,12% hasta el 4,59 y 4,63% respectivamente.

Para la C_T (Figura 116) se muestran bandas de absorción correspondientes a calcita de bajo contenido en Mg, concretamente las centradas en 1796 cm^{-1} ($\nu_1+\nu_4$), 1412 cm^{-1} (ν_3), 874 cm^{-1} (ν_2) y 712 cm^{-1} (ν_4), una banda centrada en 1028 cm^{-1} correspondiente a feldespato y tres bandas centradas en 800 cm^{-1}, 519 cm^{-1} y 470 cm^{-1} correspondientes a la deformación angular del Si-O-Si. En el caso de la banda centrada a 800 cm^{-1} se puede comprobar cómo está acompañada de otra banda de menor intensidad a aproximadamente 780 cm^{-1}. Esta doble banda es característica del estiramiento simétrico de Si-O del cuarzo.[262-269]

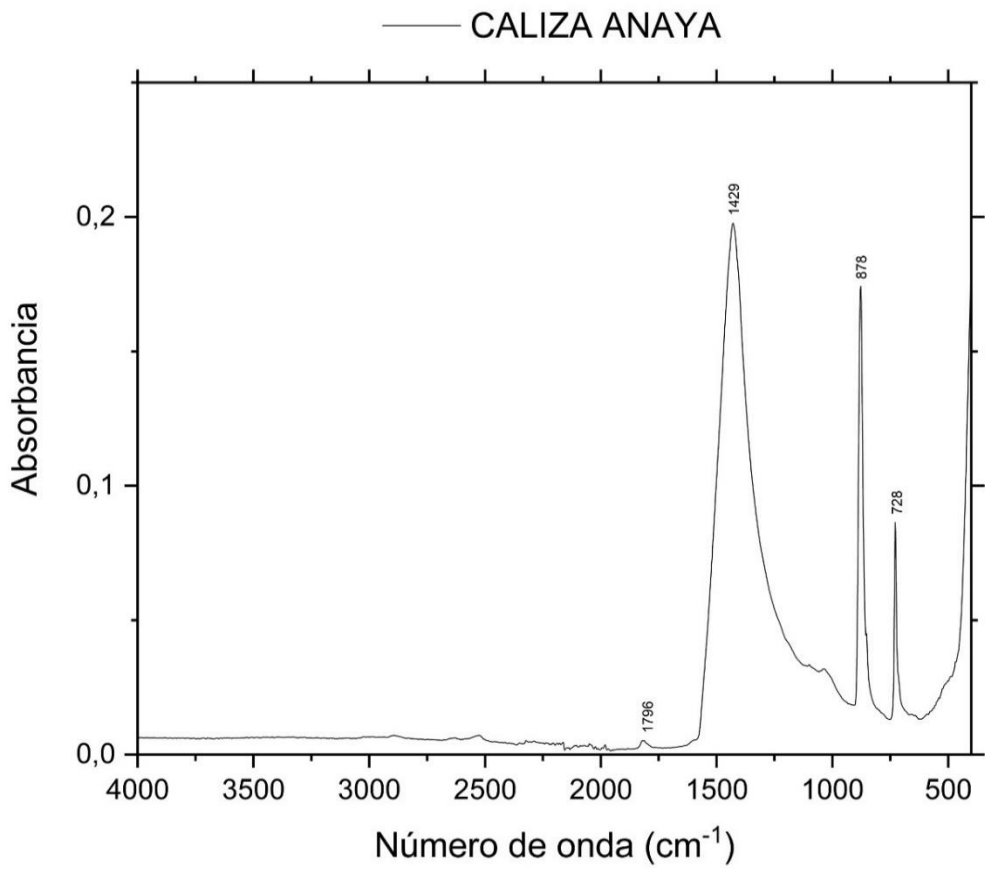


Figura 113. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza ANAYA.

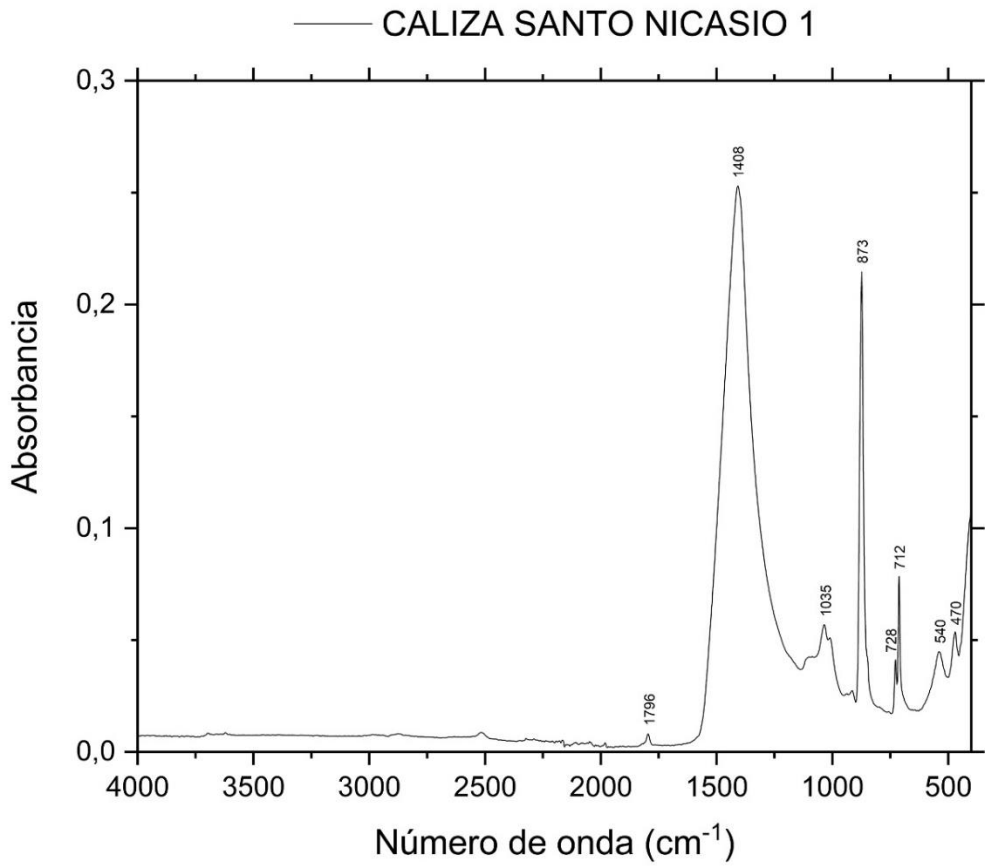


Figura 114. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza SANTO NICASIO 1.

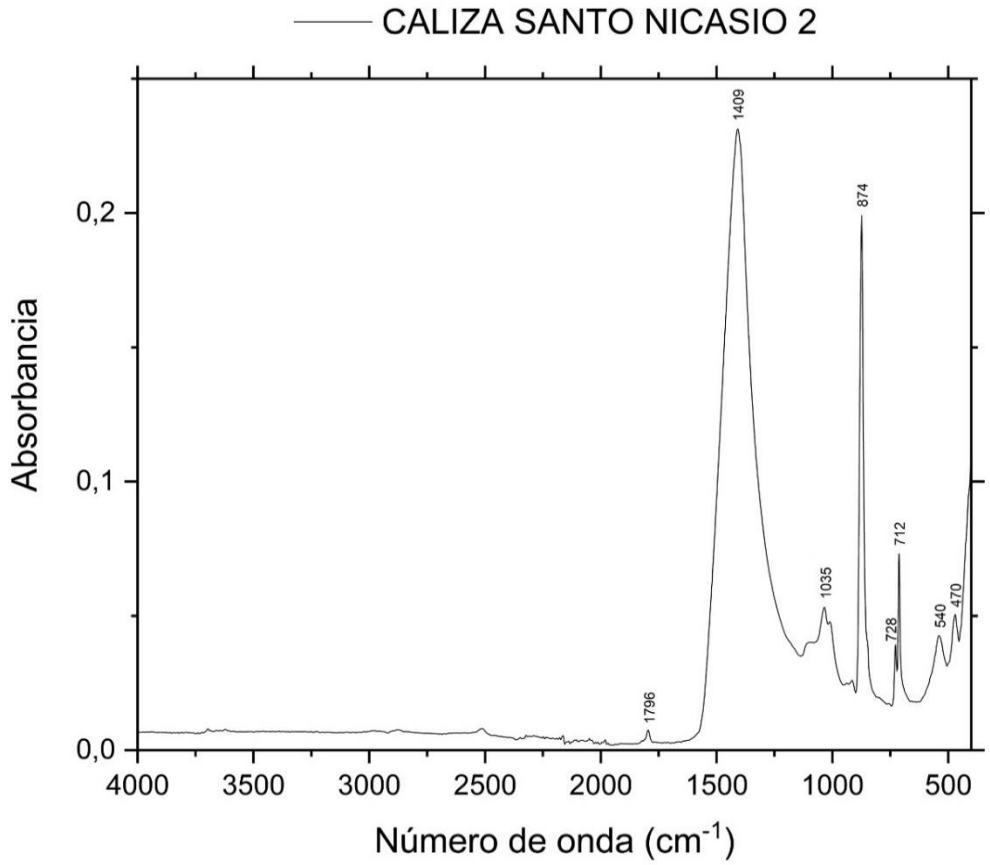


Figura 115. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza SANTO NICASIO 2.

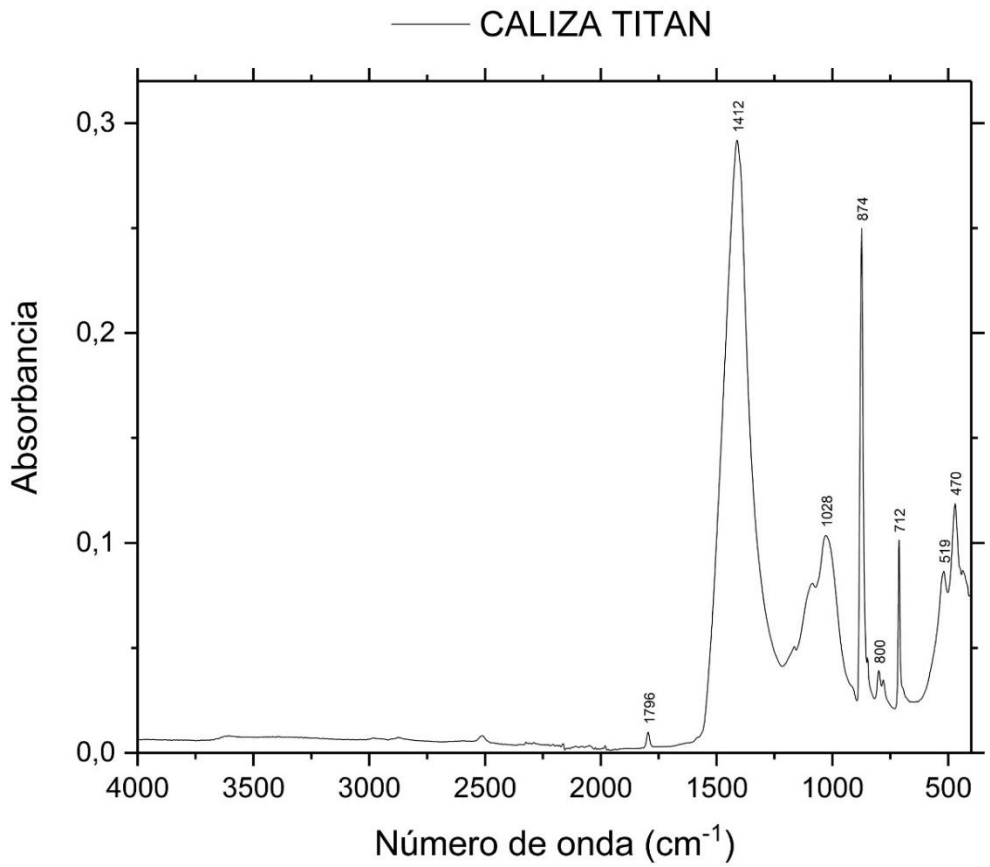


Figura 116. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la caliza TITAN.

Para el estudio de las arcillas, existen dos zonas de frecuencia de absorción que son particularmente utilizadas, la zona de vibración de los OH (3200-3700 cm^{-1}) y la zona de vibración de la red (1100-400 cm^{-1}). En general, se observan para los espectros de los tres tipos de arcillas estudiados, arcilla amarilla (A_A), arcilla negra (A_N) y arcilla roja (A_R) (Figura 117-119), las bandas características de los silicatos, corroborándose la presencia de Si enlazado a O y a grupos O-H, siendo prueba de ello las bandas de estiramiento del Si-O a 1200-950 cm^{-1}. Las bandas de doblete a aproximadamente 700-800 cm^{-1} revela las firmas características del estiramiento del enlace Si-O y las bandas a 600-800 cm^{-1} son características del doblado del enlace Si-O.[269]

En el caso de las tres arcillas se puede observar una banda de absorción centrada en 3622-3621 cm^{-1} correspondiente a la banda de estiramiento de los grupos O-H estructurales.[268] La banda de absorción centrada en 2349 cm^{-1} puede atribuirse al CO_2 atmosférico y también se puede observar en las tres arcillas.[270] La banda de absorción centrada entre 1008-987 cm^{-1} representa el estiramiento en el plano del Si-O en los grupos Si-O-Si de la lámina tetraédrica.[268] Se pueden distinguir tres bandas de absorción que corresponden a los tres modos diferentes de vibración del enlace C=O contenido en el ión

carbonato.[271] Estas bandas de absorción correspondientes a calcita de bajo contenido en Mg están centradas entre 1432-1426 cm^{-1} (ν_3) por el estiramiento asimétrico de la banda de CO_3^{2-}, el modo de flexión asimétrica de la banda de CO_3^{2-} a 874 cm^{-1} (ν_2) y el modo simétrico (ν_4) del CO_3^{2-} centrado en 712 cm^{-1}, aunque estas dos últimas bandas de absorción solo se encuentran en los espectros de la A_A y la A_N. Para el cuarzo se puede observar el doblete a 800 cm^{-1} y 778 cm^{-1}, debido al estiramiento simétrico de Si-O, así como la banda a 694 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de Si-O-Al y las bandas centradas a 522-512 cm^{-1} y 466-459 cm^{-1} que se deben a las vibraciones de flexión del Si-O-Al (octaédrico) y de deformación angular del Si-O-Si, respectivamente. La banda centrada en 424-414 cm^{-1} se debe a los modos de flexión del O-Ca-O.[262-270,272]

Para la A_N (Figura 118) se puede observar una banda de absorción centrada en 3621 cm^{-1} correspondiente a la banda de estiramiento de grupos hidroxilo O-H estructurales.[268] La banda de absorción centrada en 2349 cm^{-1} puede atribuirse al CO_2 atmosférico.[270] La banda de absorción centrada en 1008 cm^{-1} representa el estiramiento en el plano del Si-O en los grupos Si-O-Si de la lámina tetraédrica.[268] Las bandas de absorción correspondientes a calcita de bajo contenido en Mg están centradas en 1428 cm^{-1} (ν_3) por el estiramiento asimétrico de la banda de CO_3^{2-}, el modo de flexión asimétrica de la banda de CO_3^{2-} a 874 cm^{-1} (ν_2) y el modo simétrico (ν_4) del CO_3^{2-} centrado en 712 cm^{-1}. Para el cuarzo se puede observar el doblete a 800 cm^{-1} y 778 cm^{-1}, debido al estiramiento simétrico de Si-O, así como la banda a 694 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de Si-O-Al y las bandas centradas a 520 cm^{-1} y 463 cm^{-1} que se deben a las vibraciones de flexión del Si-O-Al (octaédrico) y de deformación angular del Si-O-Si, respectivamente. La banda centrada en 421 cm^{-1} se debe a los modos de flexión del O-Ca-O. En el caso de la A_R se observa una banda de absorción a 828 cm-^{1} que se atribuye a la deformación del OH de las capas octaédricas (Fe3+Fe3+-OH).[262-270,272]

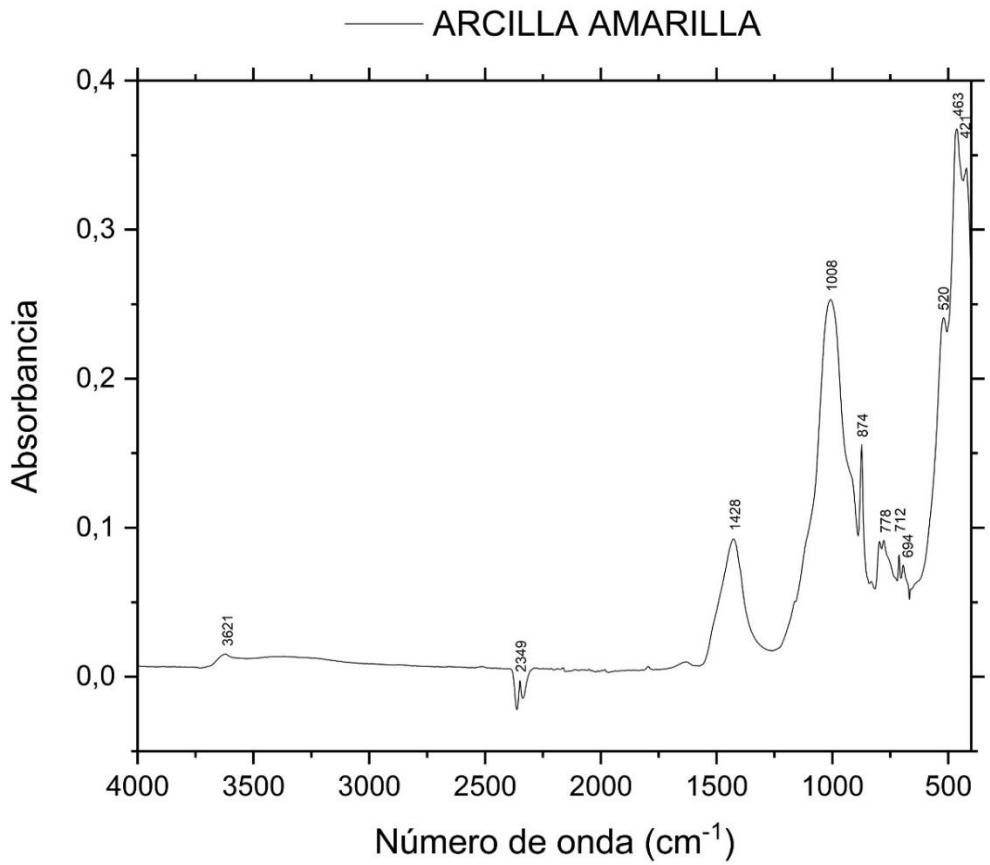


Figura 117. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la arcilla amarilla.

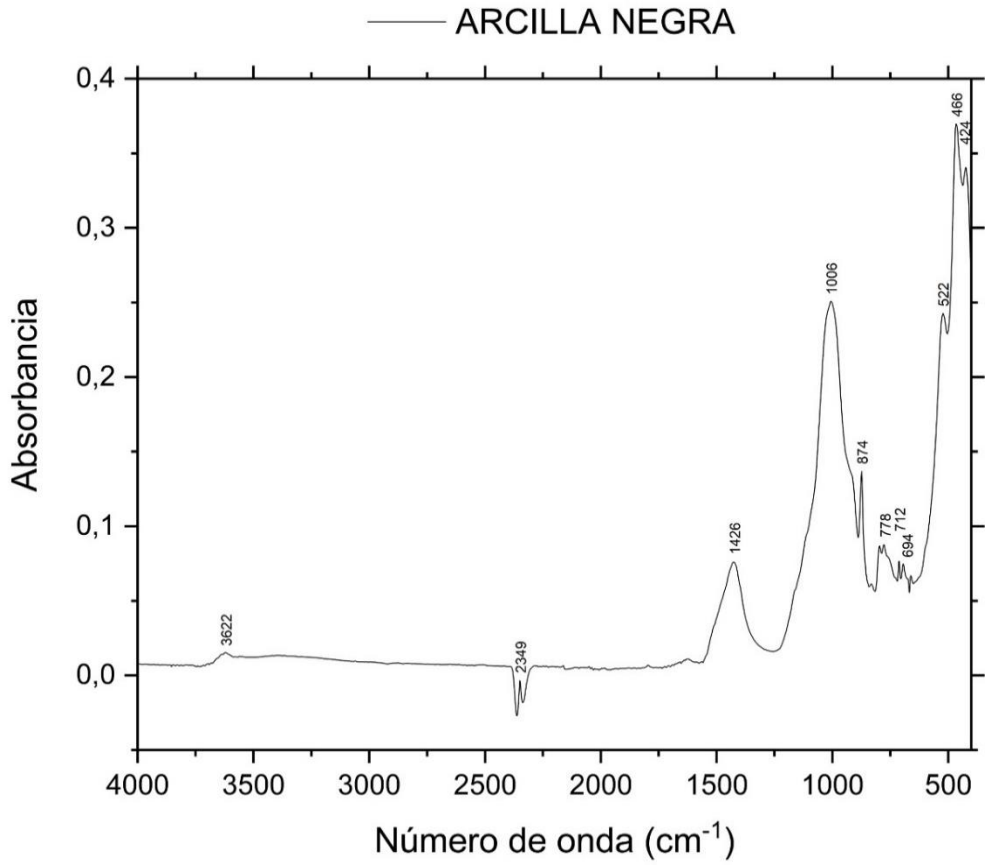


Figura 118. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la arcilla negra.

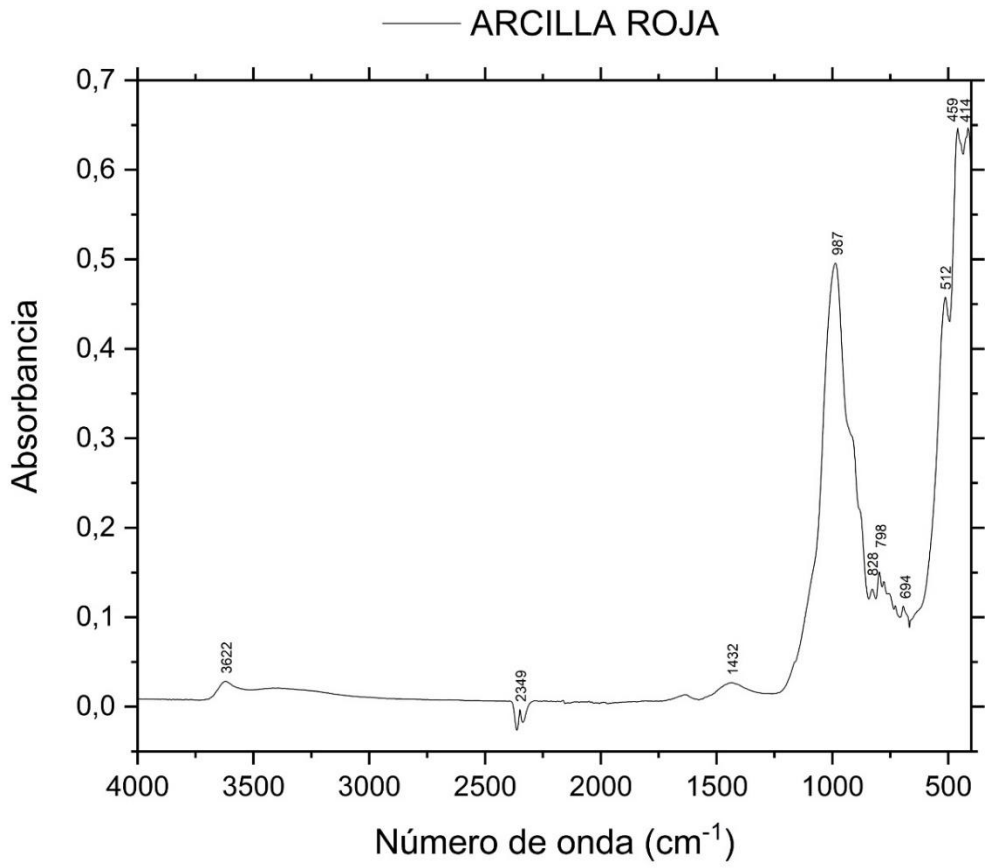


Figura 119. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la arcilla roja.

Para la chamota (CHM) (Figura 120) se puede observar una banda de absorción centrada en 984 cm^{-1} que representa el estiramiento asimétrico Si-O de las principales vibraciones tetraédricas de silicato.[268,273,274] La banda de absorción centrada en 1427 cm^{-1} se debe al estiramiento asimétrico (ν_3) del CO_3^{2-} y la banda centrada a 876 cm^{-1} al modo de flexión asimétrica (ν_2) del CO_3^{2-}. Se puede observar el doblete a 800 cm^{-1} y 777 cm^{-1}, debido al estiramiento simétrico de Si-O, así como la banda a 680 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de Si-O-Al. La banda de absorción centrada en 442 cm^{-1} se corresponde con la vibración producida por la deformación angular del Si-O-Si.[262-270,272]

En el análisis de los lodos de corte y pulido de mármol (MRM) (Figura 121) se muestran bandas de absorción correspondientes al carbonato de calcio, tal y como indica el ensayo de DRXP, concretamente centradas a 1795 cm^{-1} ($\nu_1+\nu_4$), 1396 cm^{-1} (ν_3), 872 cm^{-1} (ν_2) y 712 cm^{-1} (ν_4).[275-278] Como se ha indicado anteriormente en el análisis de las calizas, el ion CO_3^{2-} libre es plano y provoca cuatro vibraciones intramoleculares, como son ν_1 (estiramiento simétrico), ν_2 (flexión más allá del plano), ν_3 (estiramiento simétrico) y ν_4 (doblando el plano).[262]

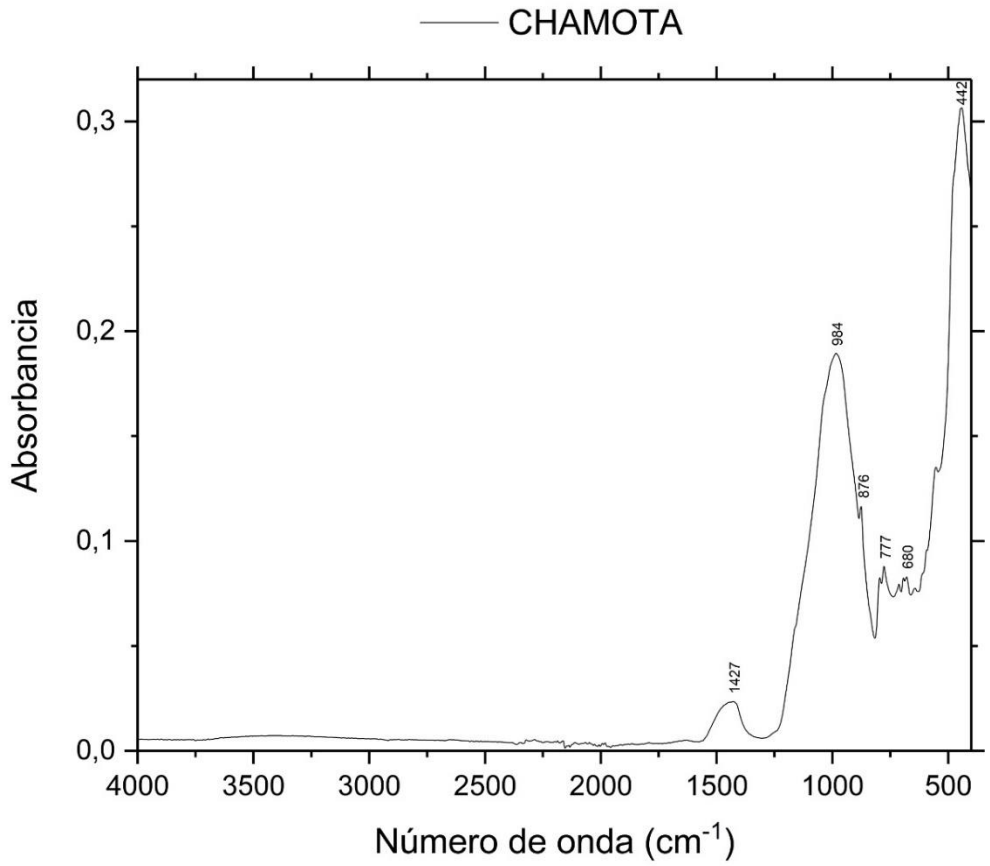


Figura 120. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de la chamota.

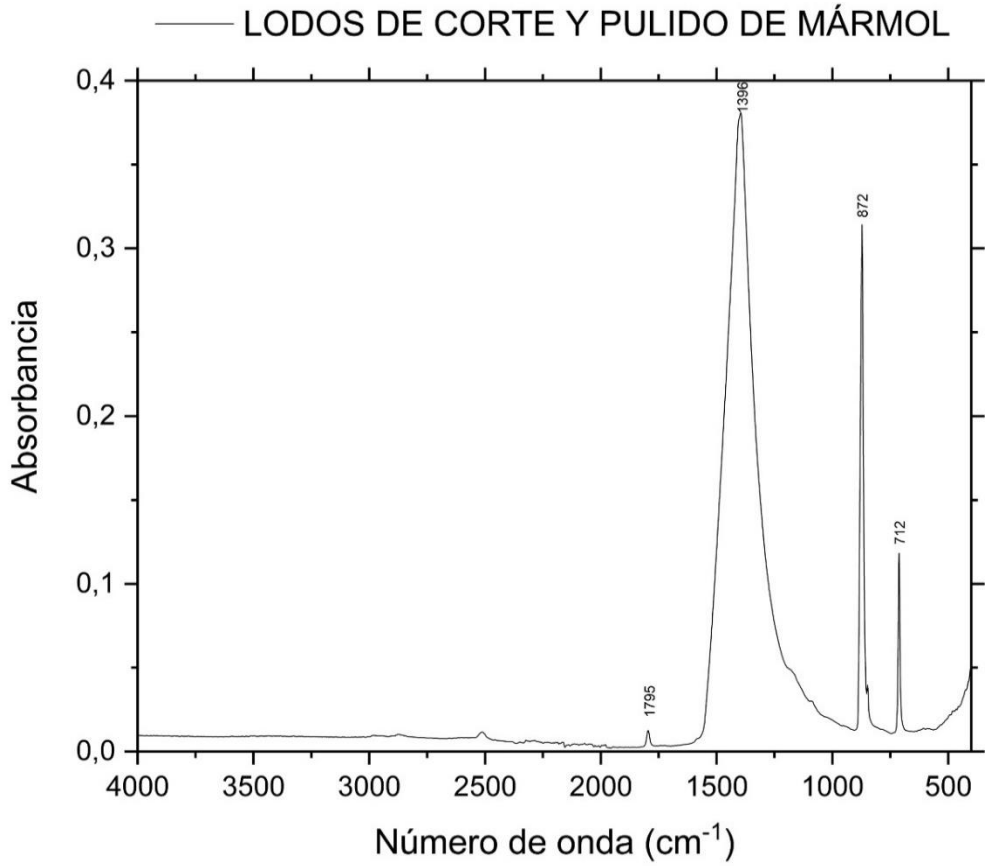


Figura 121. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de los lodos de corte y pulido de mármol.

Para la muestra de las escorias salinas de producción de aluminio secundario denominado PAVAL (PVL) (Figura 122) se observa un espectro con una banda de absorción centrada en 3418 cm^{-1}, debida al modo de tensión de los enlaces O-H. Esta banda indica la presencia de humedad en la muestra analizada. La banda centrada en 974 cm^{-1} se debe a la fase α-Al_2O_3 y la banda de absorción centrada en 450 cm^{-1} se asocia al modo de estiramiento de Al-O en la estructura octaédrica.[279]

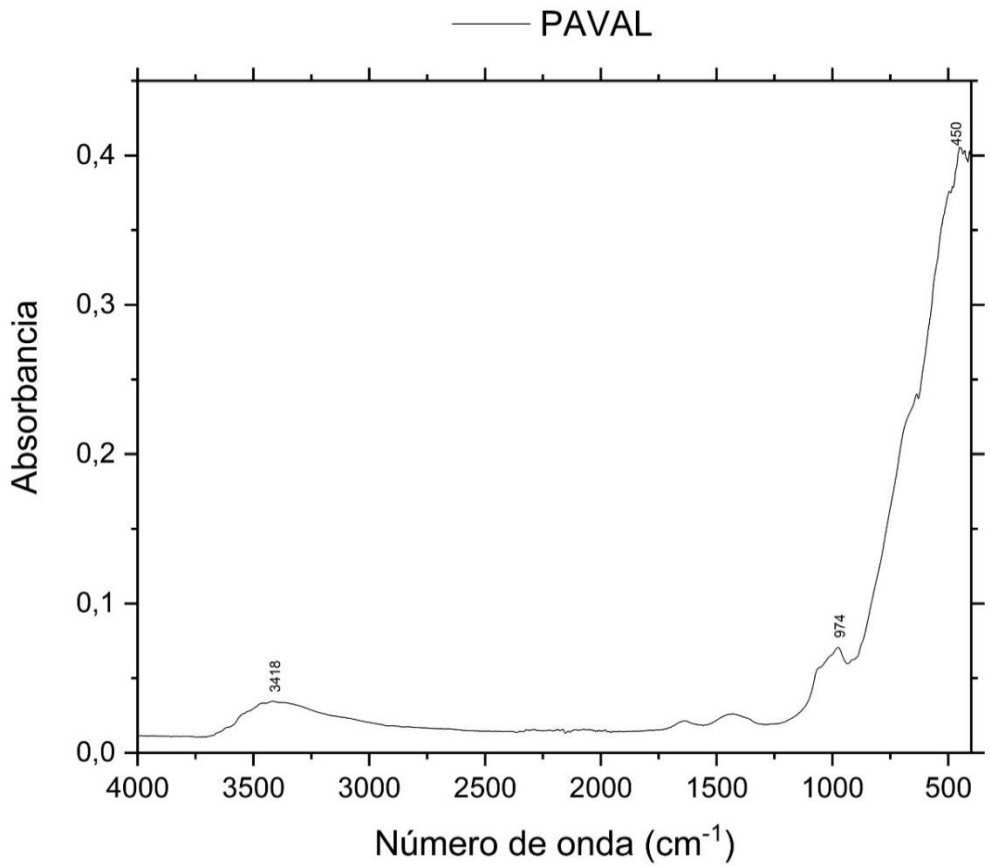


Figura 122. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de las escorias salinas de producción de aluminio secundario o PAVAL.

En el espectro del análisis del yeso (Y) (Figura 123), la presencia de agua puede ser detectada y caracterizada por bandas en la región espectral cerca de 3500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}. En este caso se observa un doblete de bandas de absorción a 3530 cm^{-1} y 3401 cm^{-1}, siendo la primera de ellas debida a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo y la segunda debida a los modos de vibración ν_1 de estiramiento simétrico del agua.[268,280] En el rango de frecuencias de 2000-1000 cm^{-1} hay dos bandas a 1683 cm^{-1} y 1620 cm^{-1}, las cuales se asignan a los modos de vibración de flexión del enlace O-H.[277,280] La presencia de dos bandas indica que hay dos tipos de agua cristalográfica distintos. Un tipo de agua está ligada a los iones sulfato por medio de la unión de hidrógeno, y la banda correspondiente tiene una frecuencia menor (también debido a la unión del hidrógeno) y

de alta intensidad. El otro está directamente relacionado con los iones calcio.[280] También hay una fuerte banda a 1100 cm^{-1} debida a la vibración (ν_3) de estiramiento antisimétrico de tetraedros de SO_4. Además, hay una banda muy débil a aproximadamente 1003 cm^{-1} que debería ser el modo de vibración de estiramiento simétrico (ν_1) de los tetraedros del SO_4. El espectro exhibe dos bandas de vibración de flexión antisimétrica a 669 cm^{-1} y 598 cm^{-1}.[280,281]

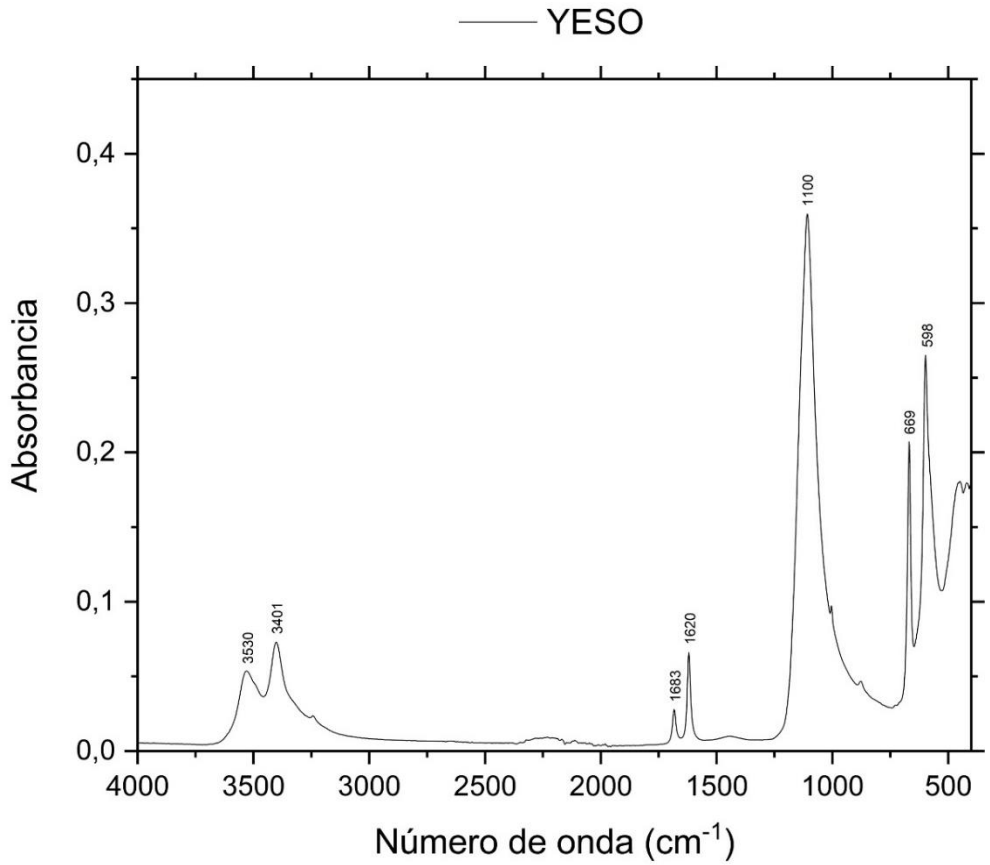


Figura 123. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del yeso.

3.2. Diseño y caracterización de crudos.

Teniendo en cuenta todos los resultados previos, expuestos en el apartado anterior sobre caracterización de las materias primas y de los subproductos industriales, en esta parte de la Tesis se presenta el diseño de las diferentes formulaciones de crudos para la fabricación de clínker. Tal y como se ha indicado anteriormente, la principal diferencia entre el cemento Portland ordinario (CPO) y el cemento con alto contenido en silicato dicálcico propuesto en esta investigación, es la preponderancia del tipo de silicato en el clínker final, siendo en el caso de los CPO la relación en peso C_3S/C_2S aproximadamente del 60%/20%,[282] mientras que en los nuevos crudos de clínker diseñados el valor del

porcentaje de C_2S varía hasta el 60-65% en peso.[5] Teniendo en cuenta el porcentaje de C_2S propuesto, el porcentaje en peso del resto de los componentes mayoritarios del clínker (C_3S, C_3A y C_4AF) variará, tomando como base de cálculo las Ecuaciones de Bogue modificadas y los índices de calidad (Ecuación 9-15), así como la limitación que marca la normativa vigente de la necesidad de que el clínker de cemento esté constituido, al menos en dos tercios de su masa, por silicatos de calcio.[20] En la Figura 124 se clasifican los distintos tipos de cemento en función de las fases mayoritarias calculadas, observándose en color azul la zona objetivo para esta investigación.[283] Para alcanzar los porcentajes deseables de C_2S y C_3S, el Módulo de saturación de cal (LSF) debe estar entre el 78% y 83%[123,151,152] y, más concretamente, en el rango de 78%-80%, específico para cementos belíticos[150] con el objetivo de obtener cementos hidráulicos de alta calidad. Además, hay que tener en cuenta que la relación en masa $(CaO)/(SiO_2)$ no debe ser inferior a 2,0[20].

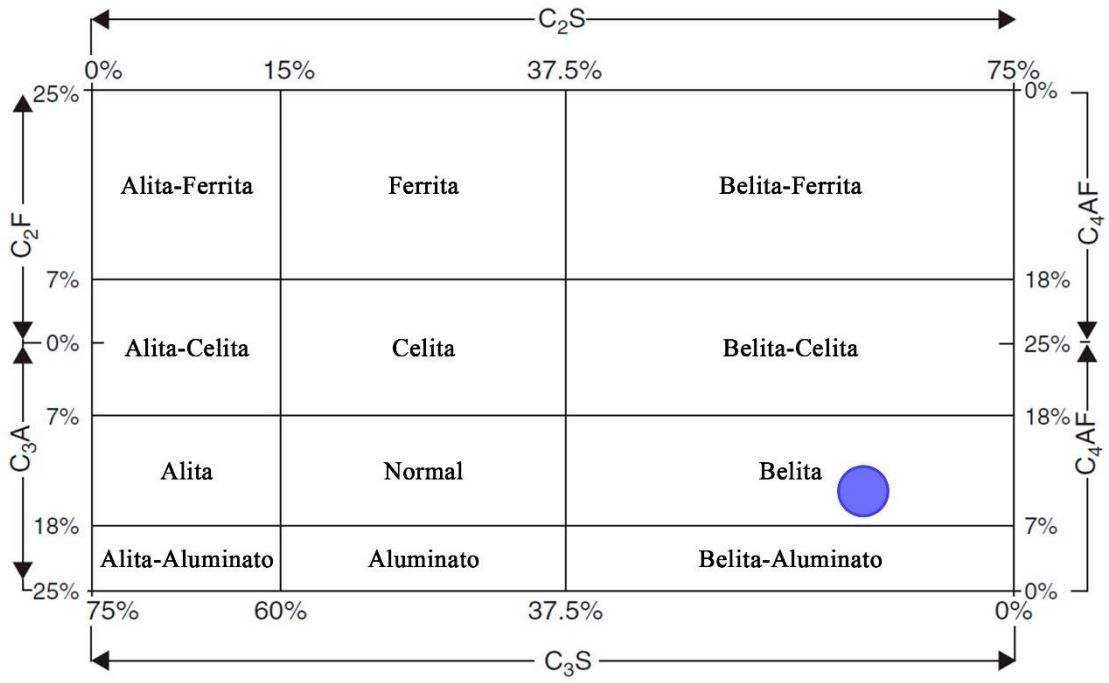


Figura 124. Clasificación de los tipos de cemento en función de la composición de sus fases mayoritarias. Zona azul: Tipo de cemento objetivo.[283]

A continuación, se presentan las formulaciones de crudos diseñadas y su caracterización, en función de la caliza utilizada y de los porcentajes de subproducto valorizados en cada una de ellas, finalizando con el diseño del crudo solo a base de subproductos industriales. Todos los resultados derivados de los cálculos, realizados en la hoja de Microsoft Excel®, diseñada por investigadores del laboratorio METLAB del

Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Patras (Grecia), se dividen en diferentes tablas, exponiendo en cada sección, en primer lugar, la composición en materias primas y subproductos para cada crudo diseñado (Tabla 33, 39, 43 y 47); en segundo lugar, la composición química de los crudos diseñados teniendo en cuenta (1) las mezclas en crudo, (2) las mezclas calcinadas y (3) la composición de las mezclas calcinadas solo de los 4 óxidos principales (Tabla 34, 35, 40, 44 y 48); y en tercer lugar, la composición de las fases objetivo, de los índices de calidad de los crudos y la relación $(CaO)/(SiO_2)$, de acuerdo con las Ecuaciones de Bogue modificadas y con los límites específicos del cemento (Tabla 36, 41, 45 y 49).

Para la caracterización de los crudos, las fases mineralógicas han sido identificadas por la técnica de difracción de rayos X en polvo (DRXP); la composición química, expresada en óxidos ha sido determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). Asimismo, se ha obtenido la pérdida por ignición (LOI). El análisis térmico se ha realizado por termogravimetría (TG), la derivada de la pérdida de masa respecto a la temperatura o análisis termogravimétrico derivado (DTG) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3.2.1. Crudos con caliza ANAYA.

Teniendo en cuenta los resultados de la caracterización de la caliza ANAYA (C_A), hay que resaltar un dato fundamental de esta materia prima que va a ser decisiva en el cálculo de los crudos. En este caso, la composición química (Tabla 19) de la C_A muestra un porcentaje en peso del 19,12% en óxido de magnesio. Es importante tener en cuenta que, para evitar problemas futuros de expansividad del cemento, su porcentaje de MgO no puede exceder del 5% en peso.[20] Esta característica de la C_A también se corrobora en los análisis térmicos realizados, concretamente en el análisis DSC (Figura 91), con un pico endotérmico centrado a 803 ºC debido a la descomposición de los carbonatos asociados al magnesio. Por tanto, para el diseño del crudo con C_A, hay que tener en cuenta los valores asociados al MgO y cómo estos influyen en los cálculos de la hoja de Microsoft Excel® diseñada.

Para la caliza ANAYA se han diseñado 9 crudos diferentes para observar el comportamiento de los subproductos industriales por separado en diferentes porcentajes de adición (Tabla 33). De esta forma, el crudo WST_0_A está compuesto solo por

materias primas. Los tres crudos CHM_A poseen un porcentaje del subproducto chamota en su formulación (2,5%, 5% y 10% en peso), lo que afectará a la cantidad necesaria de arcillas, ya que es el subproducto seleccionado en esta investigación como sustituto de las mismas. Los tres crudos MRM_A poseen un porcentaje del subproducto lodos de corte y pulido de mármol en su formulación (2,5%, 5% y 10% en peso) que afectará a la cantidad de caliza. Finalmente, los dos crudos PVL_A poseen un porcentaje del subproducto PAVAL en su formulación (2,5% y 5% en peso), el cual afectará principalmente a la proporción de las arcillas. En todas las formulaciones la principal materia prima utilizada es la C_A con un porcentaje en peso que varía entre el 65% y el 76% aproximadamente, siendo lógicamente inferior en las formulaciones MRM_A, ya que el subproducto incorporado disminuye las necesidades de materia prima.

Tabla 33. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados con caliza ANAYA.

	C_A	A_A	A_N	A_R	CHM	MRM	PVL	Total
WST_0_A	75,85	4,17	9,32	10,66	0,00	0,00	0,00	100,00
CHM_2.5_A	75,70	4,15	9,20	8,45	2,50	0,00	0,00	100,00
CHM_5_A	75,67	3,99	8,59	6,75	5,00	0,00	0,00	100,00
CHM_10_A	75,69	2,31	7,96	4,04	10,00	0,00	0,00	100,00
MRM_2.5_A	73,00	3,00	10,50	11,00	0,00	2,50	0,00	100,00
MRM_5_A	70,00	3,00	11,00	11,00	0,00	5,00	0,00	100,00
MRM_10_A	65,00	3,00	9,00	13,00	0,00	10,00	0,00	100,00
PVL_2.5_A	75,00	13,50	4,00	5,00	0,00	0,00	2,50	100,00
PVL_5_A	75,00	9,50	4,50	6,00	0,00	0,00	5,00	100,00

Las Tabla 34-35 muestran los resultados teóricos calculados en la hoja de Microsoft Excel® para cada formulación, si bien hay que tener en cuenta, como se ha dicho anteriormente, el porcentaje de MgO. Si se examina la zona (2) de la Tabla 35, en la cual se ha eliminado la pérdida por ignición (LOI) correspondiente de las materias primas, se puede observar cómo el porcentaje en peso de MgO se eleva hasta valores que oscilan entre el 24,36% (PVL_5_A) y el 20,78% (MRM_10_A), teniendo la mezcla referencia un 24,22% (WST_0_A) (Tabla 34). Claramente se identifica que la razón de la pérdida de casi el 4% entre el valor superior e inferior de MgO en la composición de la mezcla calcinada teórica es el porcentaje de C_A de la mezcla, ya que esta materia prima es la principal aportadora de este óxido. Otro problema del alto contenido en MgO de las mezclas es la composición teórica de las fases objetivo del clínker (Tabla 36), ya que el cálculo de estas fases se realiza tal y como marca la zona (3) de las Tabla 34-35, teniendo

en cuenta los 4 principales óxidos del crudo, que teóricamente son Al_2O_3, CaO, SiO_2 y Fe_2O_3. Por tanto, las fases estimadas objetivo y los índices de calidad del crudo diseñado con C_A (Tabla 36) hay que tomarlas con cierta cautela y serán estudiadas en los siguientes ensayos de caracterización de estos crudos. Indicar, además, que los crudos diseñados con la incorporación del subproducto PAVAL presentan una disminución importante del contenido teórico de C_3S para los mismos porcentajes de C_2S (60-65%) en comparación con el resto de los crudos, si bien el porcentaje de aluminato tricálcico (C_3A) se eleva hasta el 29% aproximadamente, siendo la fase que más aumenta en porcentaje. Este resultado es lógico, ya que el PAVAL está compuesto químicamente por Al_2O_3 en más de un 65% (Tabla 21). Se puede comprobar, asimismo, cómo todos los crudos poseen una relación $(CaO)/(SiO_2)$ superior a 2,0 (Tabla 36).

Tabla 34. Composición química estimada (% en peso) del crudo diseñado con caliza ANAYA sin subproductos y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto chamota para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales.

		WST_0_A	CHM_2.5_A	CHM_5_A	CHM_10_A
(1)	Al_2O_3	3,57	3,46	3,39	3,29
	CaO	28,96	29,16	29,32	29,56
	SiO_2	11,34	11,49	11,59	11,74
	Fe_2O_3	1,76	1,75	1,75	1,77
	Na_2O	0,08	0,08	0,09	0,09
	K_2O	0,96	0,91	0,87	0,83
	MgO	15,11	15,07	15,05	15,03
	SO_3	0,79	0,87	0,91	1,04
	MnO	0,04	0,04	0,04	0,04
	Cr_2O_3	2,19	2,19	2,19	2,19
	P_2O_5	0,02	0,02	0,02	0,02
	TiO_2	0,19	0,19	0,19	0,19
	Cl	0,05	0,05	0,05	0,05
	BaO	0,02	0,02	0,02	0,02
	V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00
	LOI	37,60	37,42	37,26	36,95
	Total	102,69	102,72	102,74	102,80
(2)	Al_2O_3	5,72	5,53	5,40	5,22
	CaO	46,41	46,60	46,74	46,89
	SiO_2	18,18	18,35	18,48	18,62
	Fe_2O_3	2,82	2,80	2,79	2,80
	Na_2O	0,12	0,13	0,14	0,15
	K_2O	1,54	1,46	1,39	1,31
	MgO	24,22	24,07	23,98	23,85
	SO_3	1,27	1,40	1,46	1,65
	MnO	0,07	0,07	0,06	0,06
	Cr_2O_3	3,51	3,50	3,49	3,47
	P_2O_5	0,03	0,03	0,03	0,03
	TiO_2	0,30	0,30	0,30	0,29
	Cl	0,08	0,08	0,08	0,08
	BaO	0,03	0,03	0,03	0,03
	V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00
	LOI	0,00	0,00	0,00	0,00
	Total	104,31	104,35	104,36	104,44
(3)	Al_2O_3	7,83	7,55	7,35	7,10
	CaO	63,46	63,58	63,67	63,77
	SiO_2	24,86	25,04	25,17	25,32
	Fe_2O_3	3,86	3,82	3,81	3,81
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 35. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto mármol y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto PAVAL para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales.

		MRM_2.5_A	MRM_5_A	MRM_10_A	PVL_2.5_A	PVL_5_A
(1)	Al_2O_3	3,65	3,70	3,88	4,49	5,95
	CaO	29,29	29,65	30,26	29,17	28,65
	SiO_2	11,46	11,69	11,77	10,89	9,78
	Fe_2O_3	1,78	1,80	1,84	1,57	1,51
	Na_2O	0,08	0,08	0,08	0,11	0,13
	K_2O	0,98	1,00	1,05	0,72	0,71
	MgO	14,58	14,02	13,10	15,04	15,22
	SO_3	0,90	0,94	0,79	0,37	0,42
	MnO	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05
	Cr_2O_3	2,11	2,02	1,88	2,17	2,17
	P_2O_5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	TiO_2	0,19	0,19	0,20	0,18	0,19
	Cl	0,05	0,05	0,04	0,06	0,08
	BaO	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
	V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	LOI	37,38	37,12	36,94	37,57	37,53
	Total	102,53	102,35	101,91	102,44	102,43
(2)	Al_2O_3	5,82	5,89	6,15	7,19	9,53
	CaO	46,78	47,15	47,98	46,73	45,87
	SiO_2	18,31	18,59	18,67	17,45	15,66
	Fe_2O_3	2,85	2,87	2,91	2,52	2,42
	Na_2O	0,12	0,13	0,12	0,18	0,21
	K_2O	1,57	1,59	1,66	1,15	1,14
	MgO	23,28	22,30	20,78	24,09	24,36
	SO_3	1,43	1,50	1,25	0,59	0,67
	MnO	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
	Cr_2O_3	3,37	3,22	2,98	3,47	3,47
	P_2O_5	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	TiO_2	0,30	0,31	0,31	0,29	0,30
	Cl	0,08	0,08	0,07	0,10	0,13
	BaO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
	V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	LOI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Total	104,05	103,73	103,02	103,91	103,90
(3)	Al_2O_3	7,89	7,90	8,12	9,72	12,97
	CaO	63,42	63,30	63,37	63,25	62,42
	SiO_2	24,82	24,95	24,66	23,62	21,32
	Fe_2O_3	3,86	3,85	3,85	3,41	3,29
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 36. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en masa (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados con caliza ANAYA.

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Total	LSF	AM	SM	CaO/SiO_2
WST_0_A	11,32	62,73	14,22	11,73	100,00	78,00	2,03	2,13	2,55
CHM_2.5_A	12,37	62,45	13,54	11,64	100,00	78,00	1,97	2,20	2,54
CHM_5_A	13,10	62,27	13,04	11,59	100,00	78,00	1,93	2,26	2,53
CHM_10_A	14,05	61,99	12,37	11,59	100,00	78,00	1,86	2,32	2,52
MRM_2.5_A	11,03	62,83	14,39	11,75	100,00	77,99	2,04	2,11	2,56
MRM_5_A	9,52	64,34	14,42	11,72	100,00	77,49	2,05	2,12	2,54
MRM_10_A	10,54	62,74	15,01	11,71	100,00	78,11	2,11	2,06	2,57
PVL_2.5_A	7,82	61,81	20,01	10,36	100,00	79,24	2,86	1,80	2,68
PVL_5_A	0,29	60,90	28,79	10,02	100,00	80,93	3,94	1,31	2,93

3.2.1.1. Composición química (FRX).

Los resultados de la composición química de los crudos fabricados con C_A, expresados en óxidos, determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), así como la pérdida por ignición (LOI), se presentan en las Tabla 37-38.

Se comprueba de esta forma que los cálculos de la hoja de Microsoft Excel® diseñada (Tabla 34-35) son correctos para continuar con el proceso de clinkerización.

De forma general, los resultados del ensayo de FRX coinciden con los calculados en la sección (1) de la Tabla 34-35 para las mezclas sin calcinar. Las mayores variaciones en FRX se producen en la composición de: CaO (-2,93%), SiO_2 (+2,21%) y MgO (-1,66%) para WST_0_A; CaO (-2,69%), SiO_2 (+2,87%) y MgO (-2,04%) para CHM_2.5_A; CaO (-2,50%), SiO_2 (+2,66%) y MgO (-1,71%) para CHM_5_A; CaO (-2,78%), SiO_2 (+2,82%) y MgO (-1,62%) para CHM_10_A; CaO (-2,02%), SiO_2 (+2,16%) y MgO (-1,72%) para MRM_2.5_A; CaO (-2,01%), SiO_2 (+2,67%) y MgO (-2,14%) para MRM_5_A; SiO_2 (+2,13%) y MgO (-2,26%) para MRM_10_A; CaO (-2,37%), SiO_2 (+2,55%) y MgO (-1,81%) para PVL_2.5_A; CaO (-2,33%), SiO_2 (+2,78%) y MgO (-1,91%) para PVL_5_A. El resto de los óxidos y las pérdidas por ignición varían en valores inferiores al ± 1,5%.

Tabla 37. Composición química (FRX, % peso) del crudo diseñado con caliza ANAYA sin subproductos y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto chamota.

	WST_0_A	CHM_2.5_A	CHM_5_A	CHM_10_A
Al_2O_3	4,64	4,60	4,40	4,30
CaO	26,03	26,47	26,82	26,78
SiO_2	13,55	14,36	14,25	14,56
Fe_2O_3	1,65	1,65	1,57	1,54
Na_2O	0,14	0,14	0,15	0,16
K_2O	0,95	0,94	0,87	0,85
MgO	13,45	13,03	13,34	13,41
SO_3	0,26	0,44	0,43	0,52
TiO_2	0,19	0,22	0,22	0,21
P_2O_5	0,05	0,05	0,05	0,05
MnO	0,04	0,04	0,04	0,03
Zr (ppm)	57,00	65,00	64,00	74,00
Cl (ppm)	591,00	563,00	560,00	557,00
Cr (ppm)	35,00	61,00	41,00	54,00
Sr (ppm)	126,00	133,00	133,00	143,00
F (ppm)	1.550,00	0,00	0,00	958,00
Br (ppm)	10,00	11,00	17,00	10,00
Ni (ppm)	23,00	27,00	34,00	32,00
Cu (ppm)	36,00	26,00	27,00	27,00
Zn (ppm)	19,00	28,00	16,00	15,00
Rb (ppm)	37,00	41,00	39,00	41,00
Y (ppm)	0,00	6,00	8,00	0,00
LOI	38,80	37,98	37,76	37,40

Tabla 38. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto mármol y de los crudos diseñados con caliza ANAYA y el subproducto PAVAL.

	MRM_2.5_A	MRM_5_A	MRM_10_A	PVL_2.5_A	PVL_5_A
Al_2O_3	4,54	4,79	4,84	5,02	6,10
CaO	27,27	27,64	29,18	26,80	26,32
SiO_2	13,62	14,36	13,90	13,44	12,56
Fe_2O_3	1,68	1,74	1,81	1,37	1,36
Na_2O	0,13	0,14	0,13	0,25	0,32
K_2O	0,94	0,97	1,04	0,78	0,77
MgO	12,86	11,88	10,84	13,23	13,31
SO_3	0,44	0,45	0,40	0,18	0,20
TiO_2	0,22	0,24	0,24	0,21	0,19
P_2O_5	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04
MnO	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04
Zr (ppm)	65,00	68,00	60,00	75,00	65,00
Cl (ppm)	539,00	556,00	496,00	1.010,00	1.430,00
Cr (ppm)	31,00	51,00	54,00	72,00	96,00
Sr (ppm)	135,00	130,00	133,00	127,00	126,00
Pb (ppm)	0,00	0,00	0,00	21,00	26,00
F (ppm)	1.010,00	0,00	0,00	1.510,00	2.220,00

Br (ppm)	10,00	6,00	11,00	9,00	15,00
Ni (ppm)	35,00	26,00	32,00	31,00	38,00
Cu (ppm)	22,00	25,00	23,00	94,00	160,00
Zn (ppm)	18,00	23,00	24,00	44,00	71,00
Ba (ppm)	0,00	166,00	0,00	0,00	193,00
Rb (ppm)	43,00	39,00	49,00	37,00	29,00
Y (ppm)	7,00	9,00	11,00	6,00	8,00
Hg (ppm)	0,00	0,00	0,00	0,00	16,00
LOI	38,02	37,59	37,45	38,32	38,33

3.2.1.2. Composición mineralógica (DRXP).

Las fases mineralógicas identificadas para los crudos fabricados con C_A (Figura 125-128) son cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$), dolomita [$CaMg(CO_3)_2$] y moscovita [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]. Se puede observar que todos los crudos poseen un patrón de DRXP similar (Figura 129), independientemente del subproducto incorporado y de acuerdo con los resultados de composición química teóricos calculados (Tabla 34-35). Además, en todos los patrones de DRXP se puede observar un pico de máxima intensidad que corresponde a la dolomita en la zona de 30-35 º2θ, en coherencia con la mayor proporción en su composición de C_A frente a otras materias primas y subproductos.

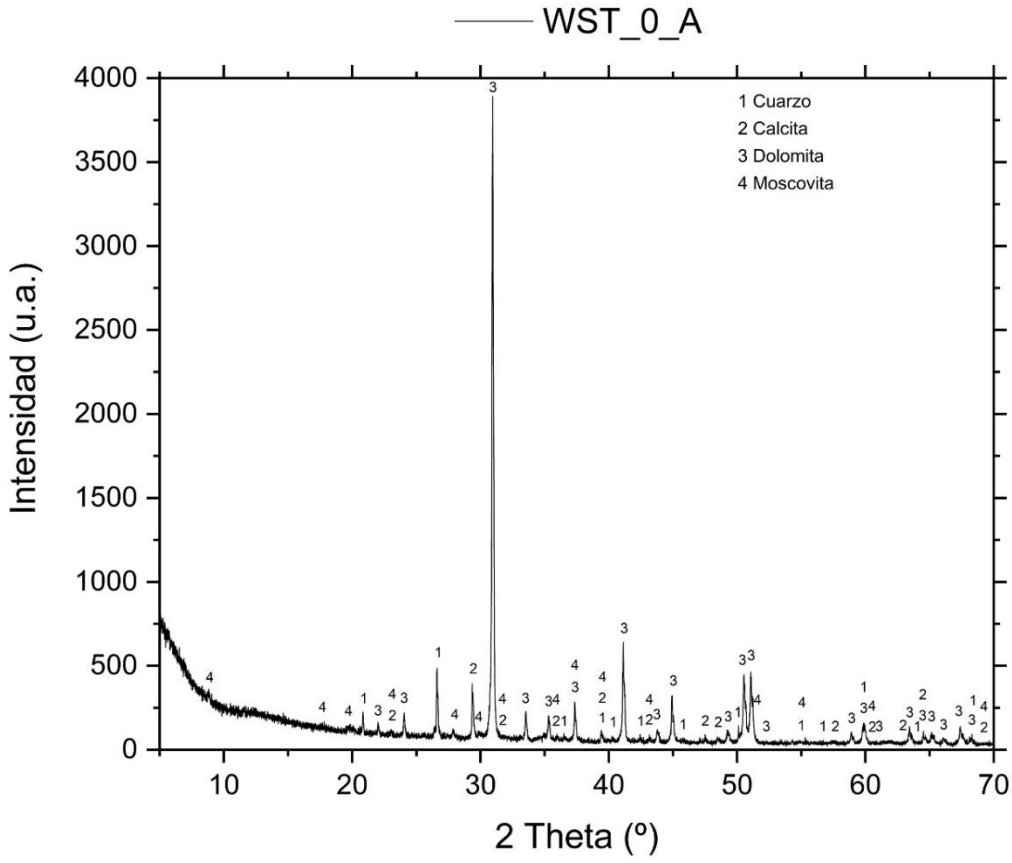


Figura 125. Difractograma de rayos X del crudo WST_0_A.

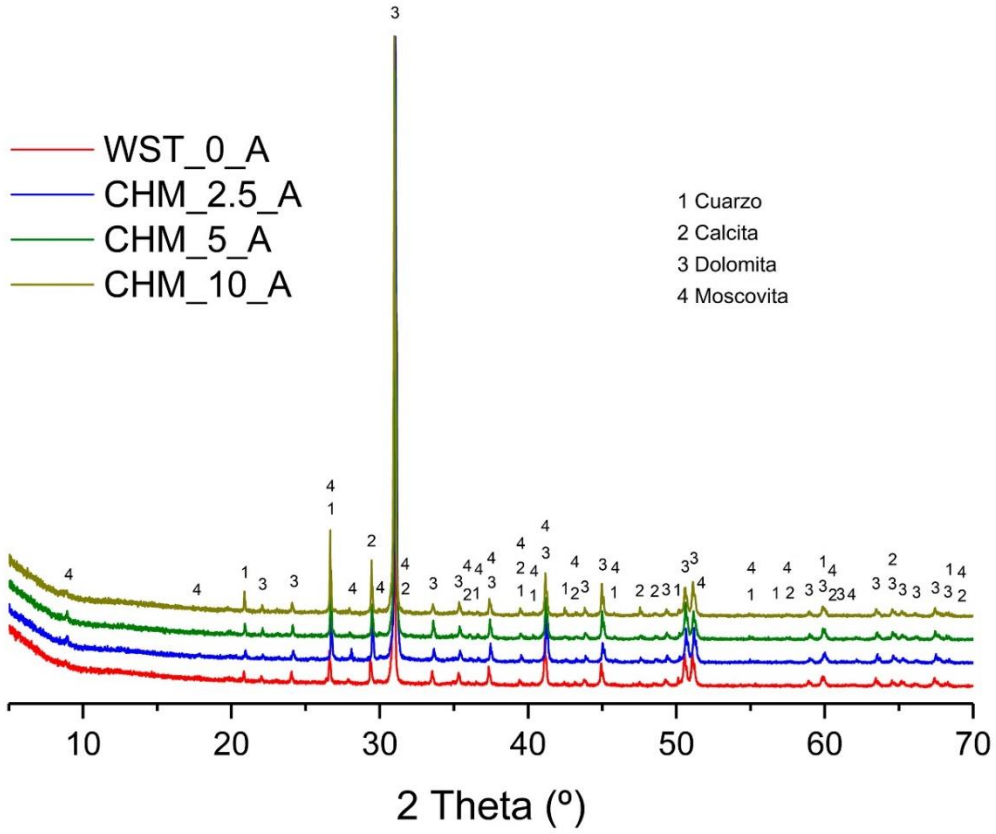


Figura 126. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos WST_0_A, CHM_2.5_A, CHM_5_A y CHM_10_A.

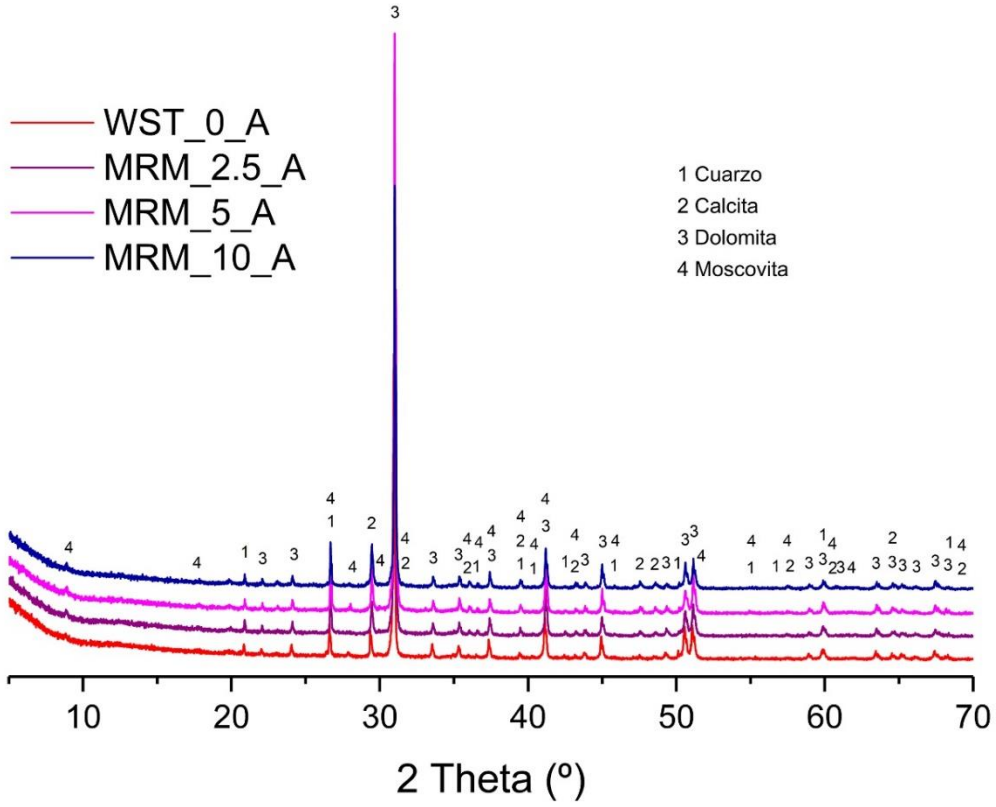


Figura 127. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos WST_0_A, MRM_2.5_A, MRM_5_A y MRM_10_A.

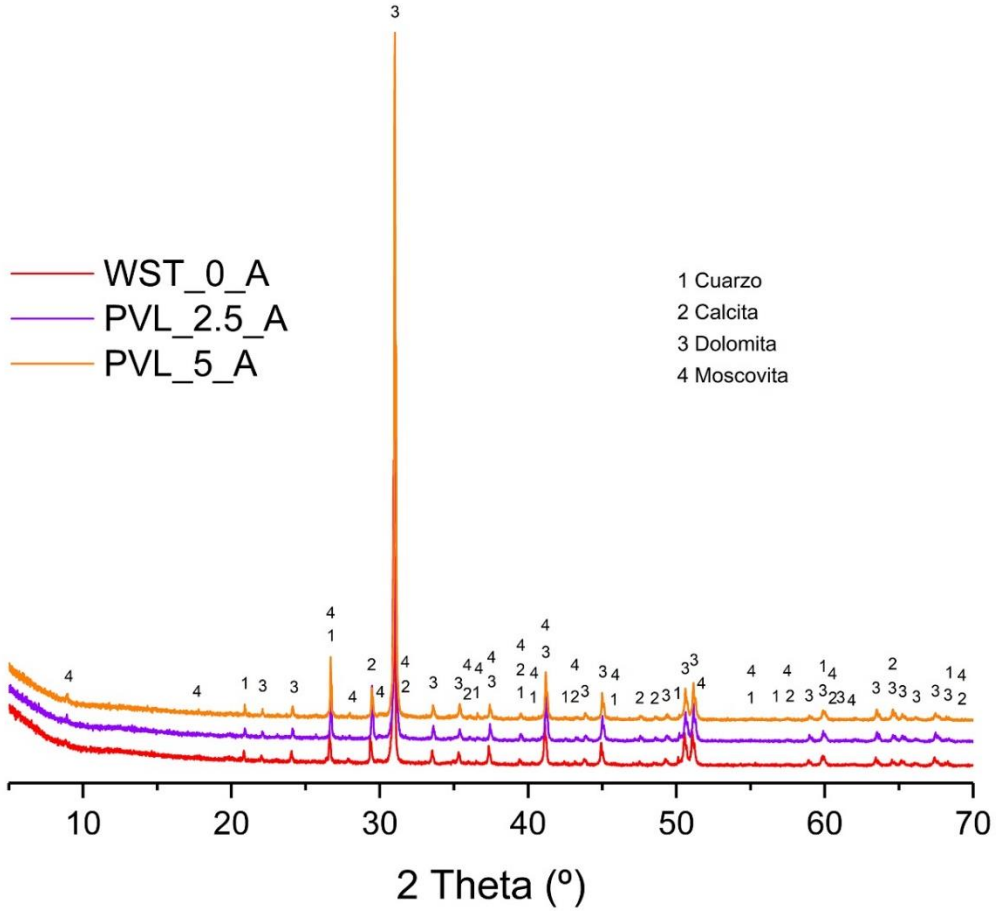


Figura 128. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos WST_0_A, PVL_2.5_A y PVL_5_A.

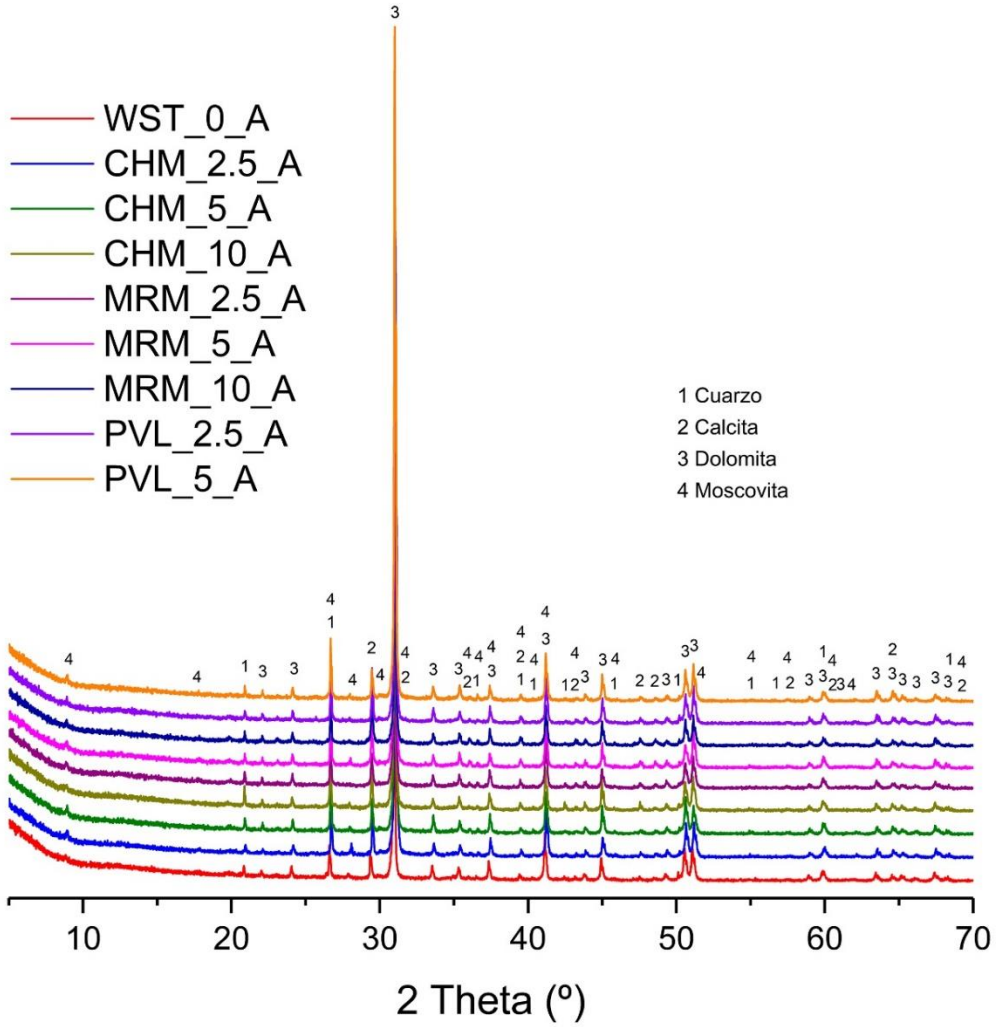


Figura 129. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos diseñados con caliza ANAYA.

3.2.1.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC).

Los análisis realizados a los crudos con caliza ANAYA (Figura 130-138), compuestos mineralógicamente por cuarzo, calcita, dolomita y moscovita de acuerdo con los patrones DRXP, muestran resultados similares para todas las composiciones. Según la curva termogravimétrica del ensayo TG, se produce una pérdida total de peso del 37%, aproximadamente, en todos los crudos hasta los 870 ºC, si bien en los crudos PVL_2.5_A y PVL_5_A la pérdida de peso se eleva ligeramente hasta el 39%. En general, la pérdida de peso inicial que se produce a temperaturas entre 30 ºC y 200 ºC es debida a la eliminación del agua débilmente unida (deshidratación).[5] La banda endotérmica que se muestra en las curvas del análisis DSC, con pérdidas de peso asociadas entre 200 ºC y 600 ºC, se asocian a la eliminación de la materia orgánica y a la deshidroxilación de los

silicatos hidroxilados provenientes principalmente de los componentes arcillosos.[5] La pérdida de peso producida entre 600 ºC y 870 ºC se atribuye a la descomposición de los carbonatos de calcio y magnesio aportados principalmente por la caliza ANAYA, materia prima presente en todos los crudos. De acuerdo con el análisis DSC, el primer pico endotérmico se produce aproximadamente entre 770 ºC y 800 ºC, dependiendo del subproducto y del porcentaje de este añadido, y se asocia a la descomposición de los carbonatos asociados con el magnesio.[5,244] Posteriormente, con el aumento de la temperatura de tratamiento, se producen dos efectos endotérmicos a temperaturas que varían entre 830 ºC y 865 ºC, los cuáles se asocian a la descomposición de los carbonatos asociados al calcio.[5,252] Desde 1.050 ºC hasta 1.200 ºC se producen diferentes reacciones que se deben, en primer lugar, a la combinación de CaO y SiO_2 para formar la fase C_2S, así como a la combinación de CaO con Al_2O_3 y Fe_2O_3 para formar C_4AF. Posteriormente, a temperaturas superiores a 1.200 ºC se producen reacciones de combinación de CaO con SiO_2 para formar C_3S y de CaO con Al_2O_3 para formar aluminato C_3A.[5]

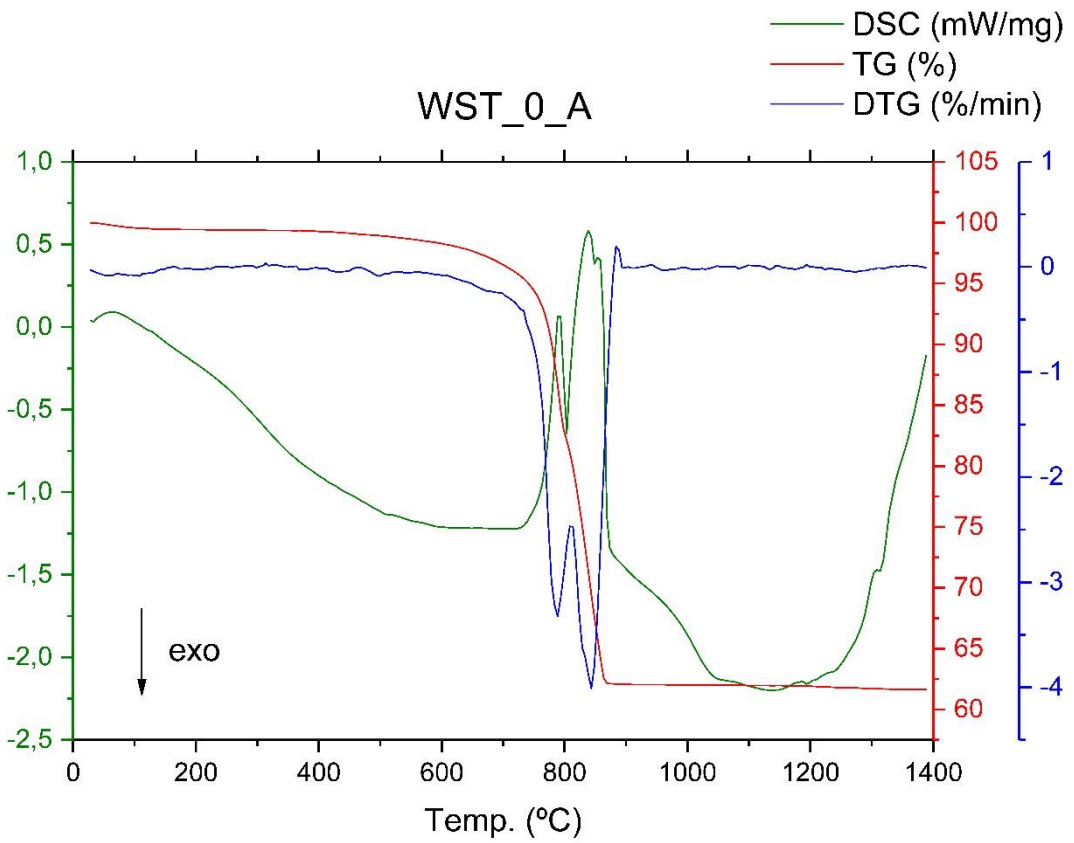


Figura 130. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_0_A.

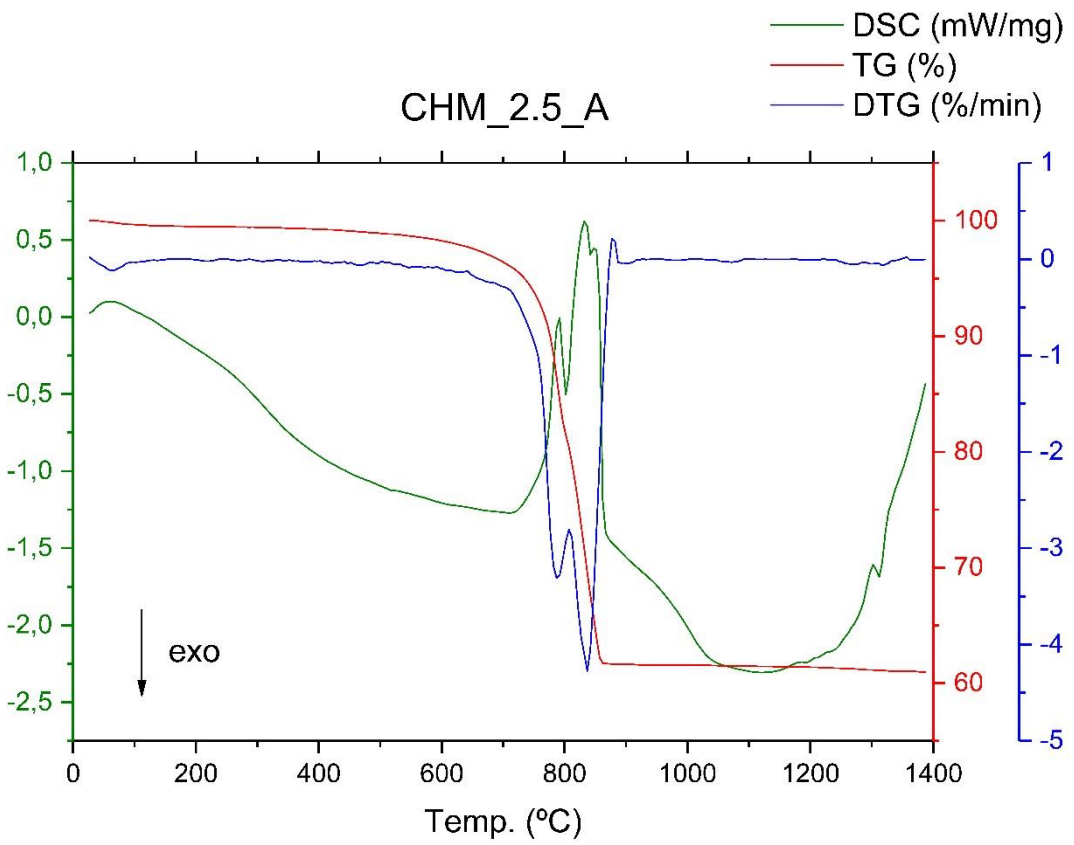


Figura 131. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_2.5_A.

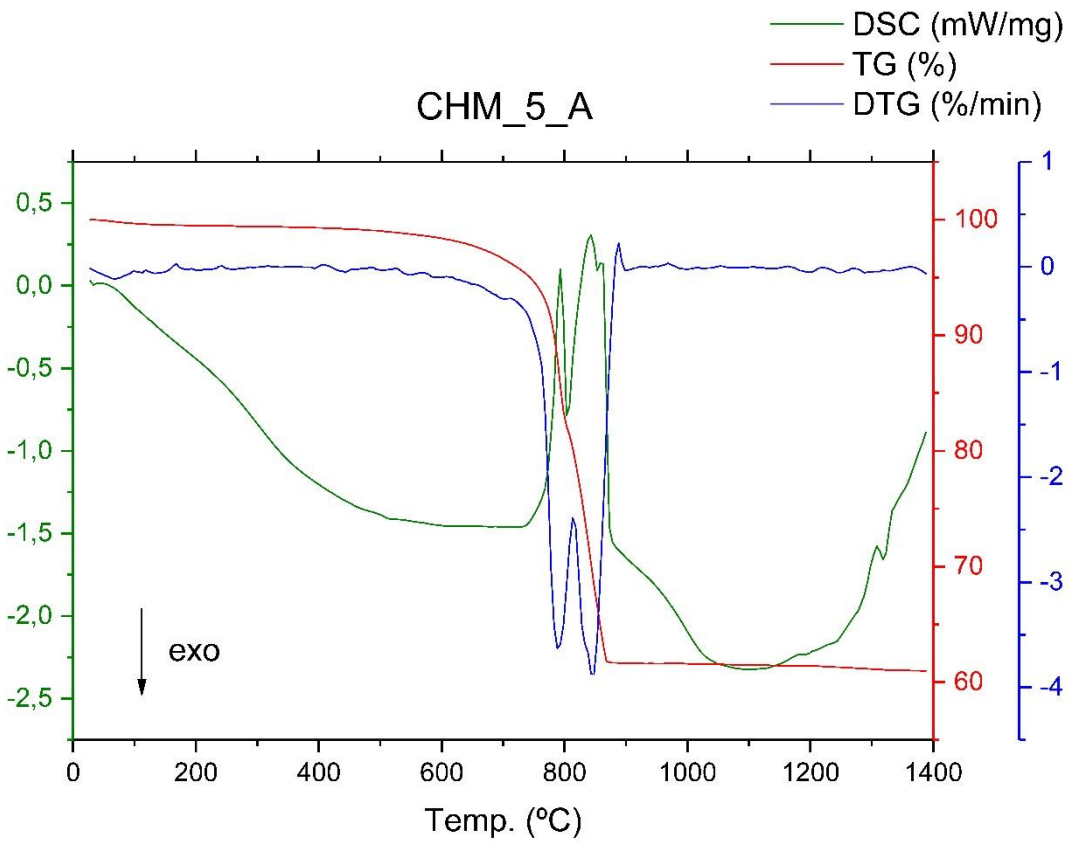


Figura 132. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_5_A.

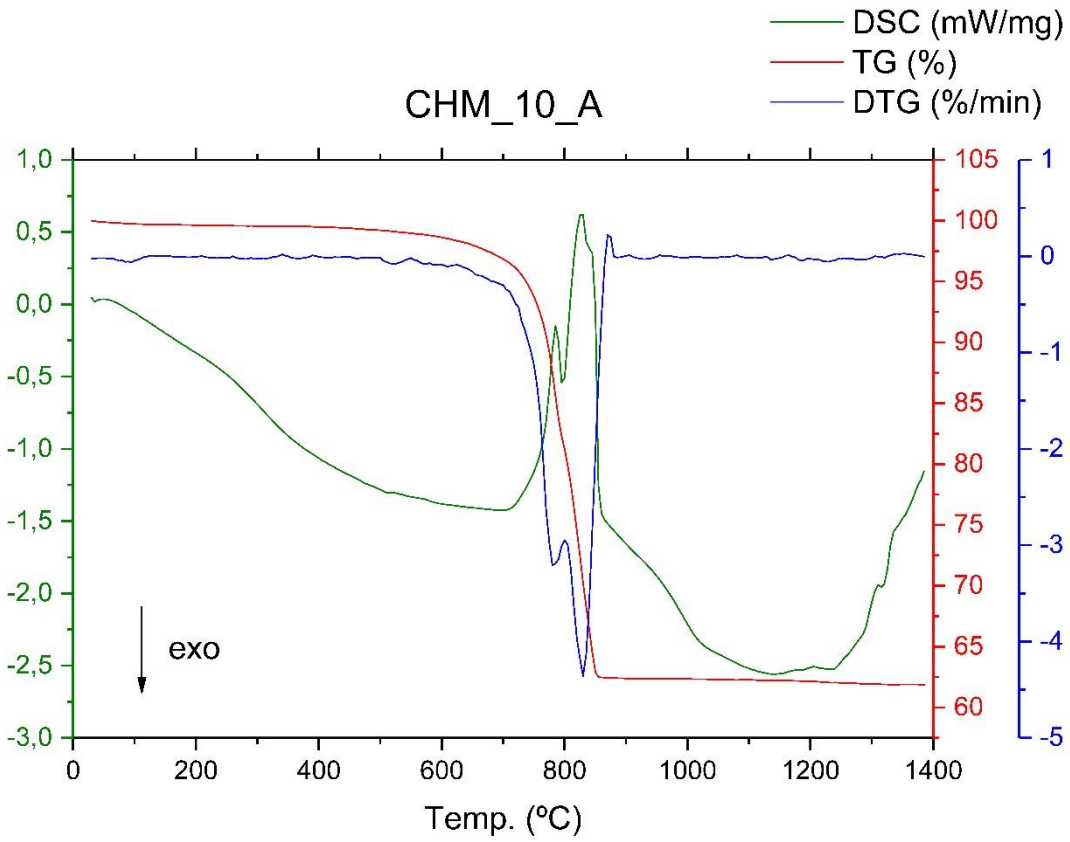


Figura 133. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_10_A.

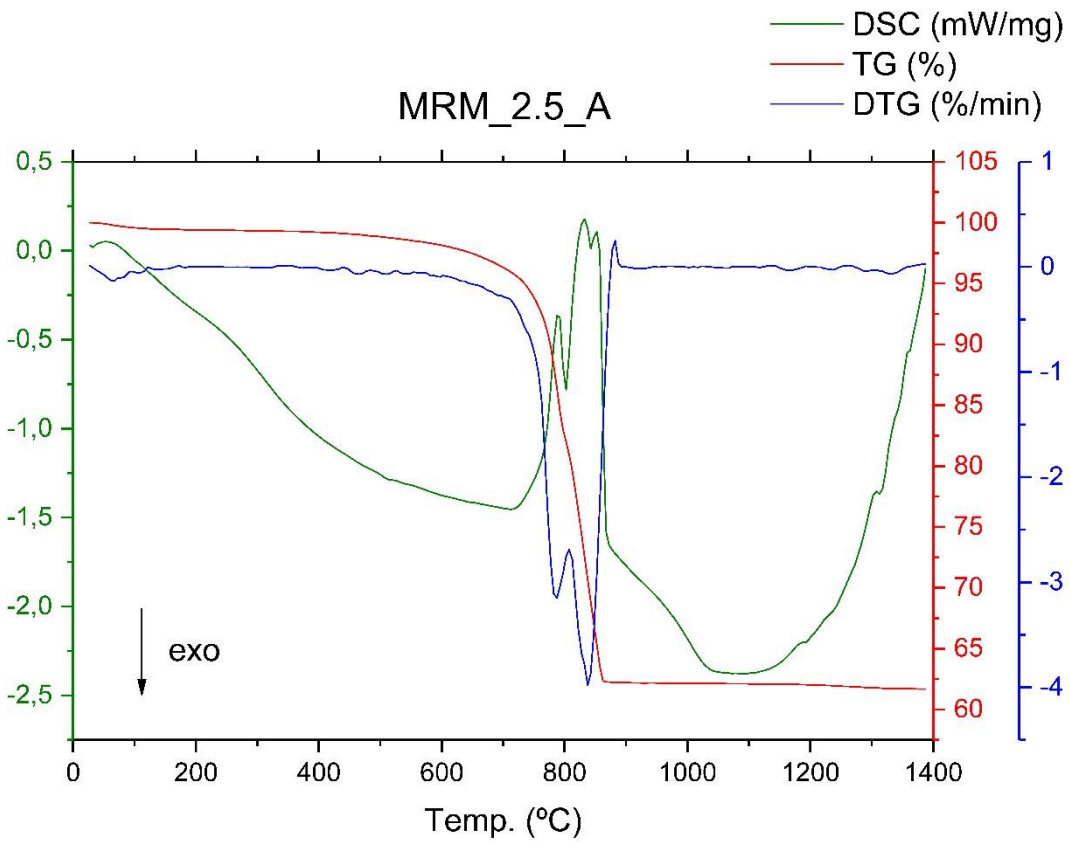


Figura 134. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_2.5_A.

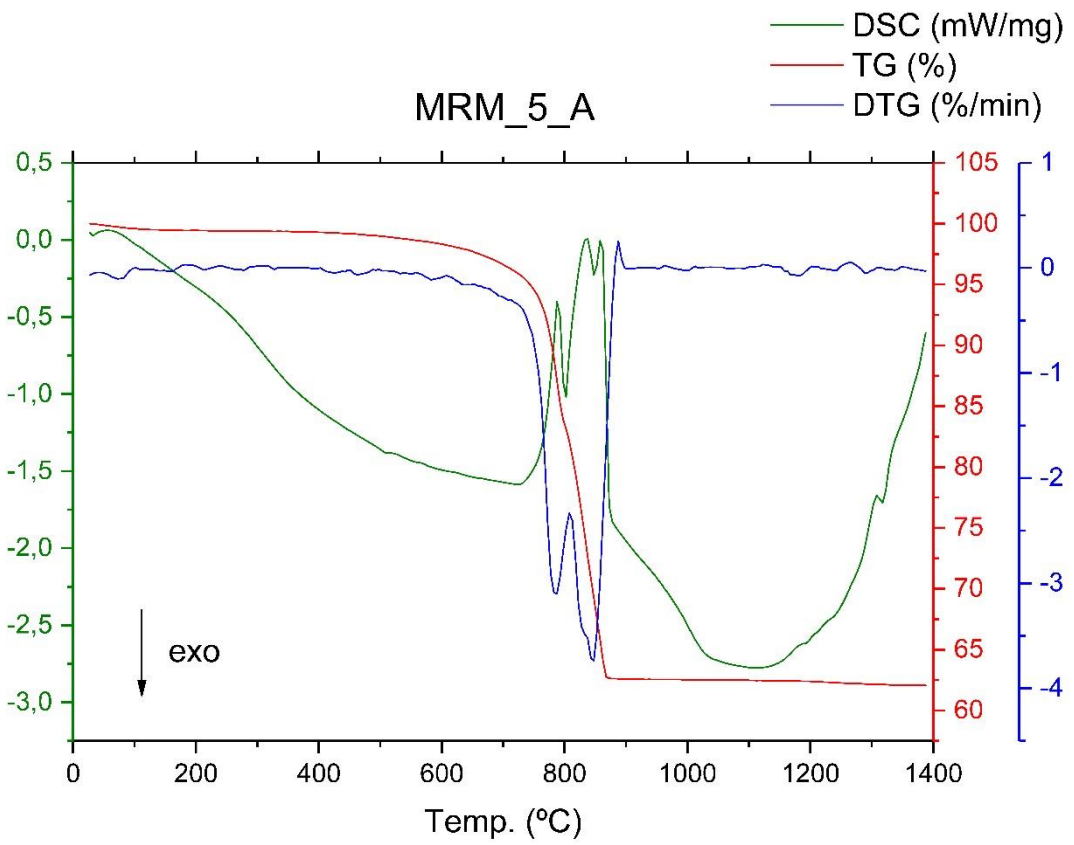


Figura 135. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_5_A.

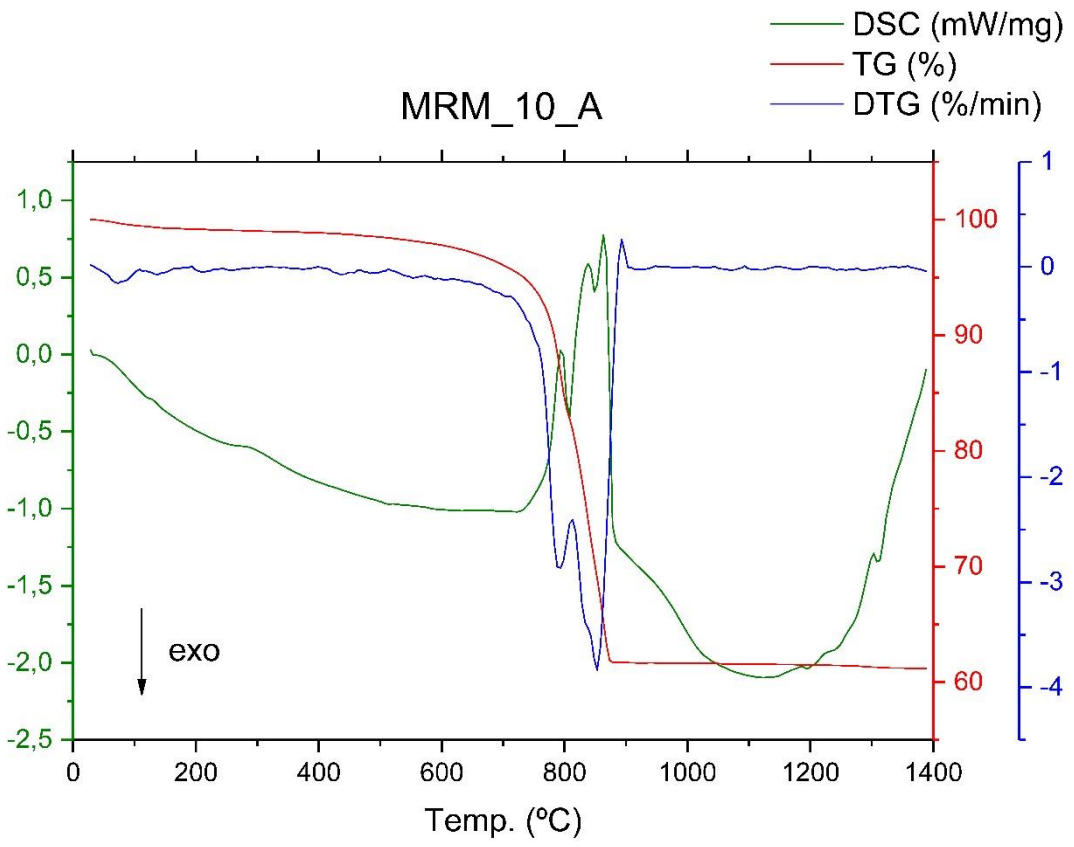


Figura 136. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_10_A.

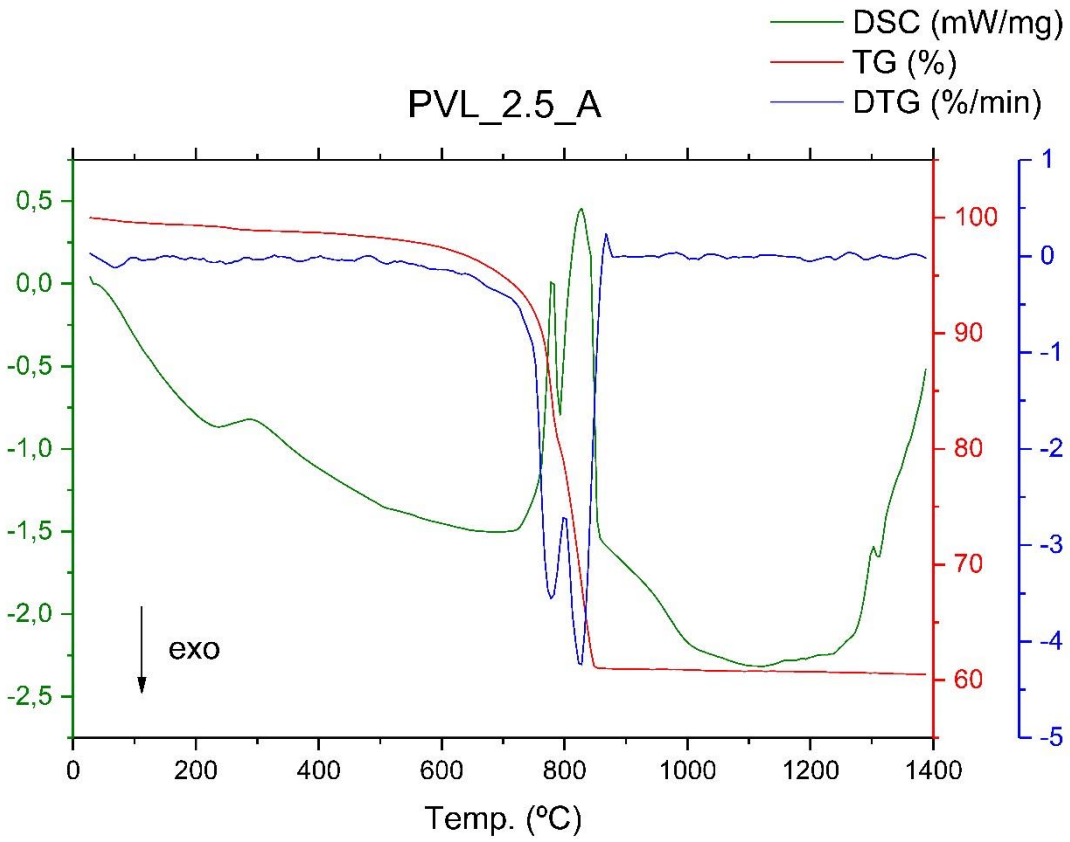


Figura 137. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo PVL_2.5_A.

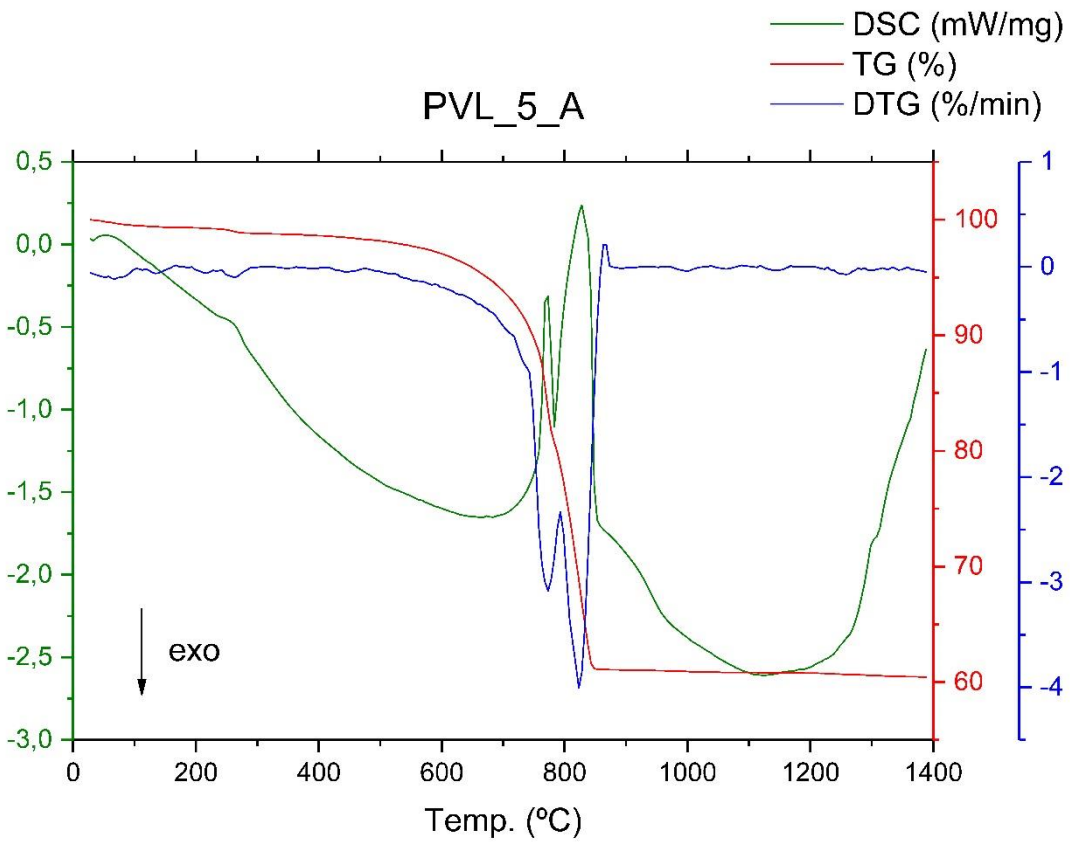


Figura 138. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo PVL_5_A.

3.2.2. Crudos con caliza SANTO NICASIO 1.

Tras la caracterización y el análisis de los resultados realizados a la caliza SANTO NICASIO 1 (C_SN_1) y caliza SANTO NICASIO 2 (C_SN_2), y tras comprobar que no existía gran diferencia entre ellos, se decidió continuar en la investigación utilizando la C_SN_1. Cabe recordar que la diferencia entre las calizas C_SN_1 y C_SN_2 es la fracción granulométrica escogida, siendo necesario realizar trabajos de tamizado previo para obtener la caliza C_SN_2, el cual no es necesario tras comprobar la similitud en los análisis, ya que aumentaría las necesidades energéticas y la huella de carbono del proceso.

Al igual que en la caliza ANAYA, la composición química (Tabla 19) de la C_SN_1 indica un elevado porcentaje de MgO en peso, concretamente del 4,59%. Este porcentaje es inferior al 5% indicado anteriormente como límite en la composición del clínker de cemento,[20] si bien el 4,59% es referido a la composición química sin calcinar y, por tanto, aumentará tomando como base la composición calcinada. Por consiguiente, al igual que con los crudos diseñados con C_A, hay que tener en cuenta para los crudos diseñados con C_SN_1 los valores asociados al MgO y su influencia en los cálculos de la hoja de Microsoft Excel® que se ha diseñado.

Teniendo en cuenta la baja influencia de los subproductos industriales en los análisis efectuados en los crudos con C_A, así como el bajo porcentaje de C_3S obtenido en los crudos con el subproducto PAVAL, para la C_SN_1 se han diseñado 5 crudos diferentes (Tabla 39). Así, el crudo WST_0_SN está compuesto solo por materias primas, los dos crudos CHM_SN poseen un porcentaje del subproducto chamota en su formulación (5-10% en peso) y los dos crudos MRM_SN poseen un porcentaje del subproducto lodos de corte y pulido de mármol en su formulación (5-10% en peso). Al igual que en los crudos con C_A, en todas las formulaciones la principal materia prima utilizada es la C_SN_1 con un porcentaje en peso que varía entre el 67% y el 79%, siendo inferior en las formulaciones MRM_SN.

La Tabla 40 muestra los resultados teóricos calculados en la hoja de Microsoft Excel® para cada formulación, debiendo tener en cuenta el porcentaje de MgO. Si se observa la zona (2) de la Tabla 40, en la cual se ha eliminado la pérdida por ignición (LOI) correspondiente de las materias primas, el porcentaje en peso de MgO se eleva hasta valores que oscilan entre el 5,70% (MRM_10_SN) y el 6,54% (WST_0_SN). Al igual que en el diseño de los crudos con C_A, otro problema del alto contenido en MgO

de las mezclas es la desviación de la composición teórica de las fases objetivo del clínker (Tabla 41). En este caso, todos los crudos presentan valores teóricos de las fases objetivo muy parecidos del 9% de C_3S, 64,50% de C_2S, 17,50% de C_3A y 9,00% de C_4AF, así como de los índices de calidad, LSF (78,00%), AM (2,80%) y SM (2,10%) (Tabla 41). Se puede comprobar, además, cómo todos los crudos poseen una relación $(CaO)/(SiO_2)$ superior a 2,0 (Tabla 41).

Tabla 39. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1.

	C_SN_1	A_A	A_N	A_R	CHM	MRM	PVL	Total
WST_0_SN	78,75	11,50	2,25	7,50	0,00	0,00	0,00	100,00
CHM_5_SN	79,00	8,25	1,50	6,25	5,00	0,00	0,00	100,00
CHM_10_SN	79,00	5,75	1,25	4,00	10,00	0,00	0,00	100,00
MRM_5_SN	73,00	13,00	1,00	8,00	0,00	5,00	0,00	100,00
MRM_10_SN	67,00	14,25	1,25	7,50	0,00	10,00	0,00	100,00

Tabla 40. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1 para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales.

		WST_0_SN	CHM_5_SN	CHM_10_SN	MRM_5_SN	MRM_10_SN
(1)	Al_2O_3	4,87	4,89	4,84	4,85	4,76
	CaO	35,64	35,74	35,91	35,90	36,24
	SiO_2	13,83	13,88	14,02	13,98	14,18
	Fe_2O_3	1,69	1,72	1,75	1,71	1,73
	Na_2O	0,20	0,20	0,21	0,19	0,19
	K_2O	0,86	0,85	0,82	0,88	0,88
	MgO	4,13	4,14	4,13	3,89	3,63
	SO_3	0,20	0,32	0,47	0,11	0,14
	MnO	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	P_2O_5	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
	TiO_2	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
	Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	BaO	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
	V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	LOI	36,90	36,62	36,28	36,64	36,30
	Total	98,57	98,62	98,69	98,41	98,32
(2)	Al_2O_3	7,71	7,71	7,60	7,65	7,47
	CaO	56,48	56,39	56,36	56,66	56,89
	SiO_2	21,91	21,90	22,00	22,07	22,27
	Fe_2O_3	2,68	2,72	2,75	2,70	2,72
	Na_2O	0,32	0,32	0,33	0,31	0,30
	K_2O	1,37	1,35	1,29	1,39	1,38
	MgO	6,54	6,53	6,48	6,14	5,70

	SO_3	0,32	0,50	0,74	0,17	0,22
	MnO	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
	Cr_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	P_2O_5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
	TiO_2	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30
	Cl	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
	BaO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
	V_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	LOI	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Total	97,73	97,82	97,95	97,50	97,36
(3)	Al_2O_3	8,69	8,70	8,56	8,59	8,37
	CaO	63,62	63,56	63,54	63,60	63,67
	SiO_2	24,68	24,68	24,80	24,77	24,92
	Fe_2O_3	3,01	3,07	3,10	3,04	3,04
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 41. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en peso (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1.

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Total	LSF	AM	SM	CaO/SiO_2
WST_0_SN	8,76	64,14	17,93	9,17	100,00	78,24	2,88	2,11	2,58
CHM_5_SN	8,40	64,42	17,85	9,33	100,00	78,12	2,84	2,10	2,58
CHM_10_SN	8,24	64,88	17,46	9,42	100,00	77,91	2,77	2,13	2,56
MRM_5_SN	8,65	64,49	17,62	9,24	100,00	78,07	2,83	2,13	2,57
MRM_10_SN	9,27	64,46	17,02	9,25	100,00	78,00	2,75	2,19	2,55

3.2.2.1. Composición química (FRX).

Los resultados de la composición química de los crudos fabricados con C_SN_1, expresados en óxidos, determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), así como la pérdida por ignición (LOI), se presentan en la Tabla 42.

Se comprueba de esta forma que los cálculos de la hoja de Microsoft Excel® diseñada (Tabla 40) son correctos para continuar con el proceso de clinkerización.

De forma general, los resultados del ensayo de FRX coinciden con los calculados en la sección (1) de la Tabla 40 para las mezclas sin calcinar. Las mayores variaciones en FRX se producen en la composición de: CaO (+1,71%) para WST_0_SN; CaO (+2,30%) para CHM_5_SN; CaO (+2,31%) para CHM_10_SN; CaO (+2,51%) para MRM_10_SN. El resto de los óxidos y las pérdidas por ignición varían en valores inferiores al ± 1,5%.

Tabla 42. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1.

	WST_0_SN	CHM_5_SN	CHM_10_SN	MRM_5_SN	MRM_10_SN
Al_2O_3	5,14	5,02	4,86	5,19	4,94
CaO	37,35	38,04	38,22	37,36	38,75
SiO_2	12,81	12,67	12,66	13,36	12,92
Fe_2O_3	1,69	1,72	1,60	1,70	1,72
Na_2O	0,18	0,16	0,20	0,17	0,17
K_2O	0,90	0,86	0,80	0,90	0,89
MgO	4,60	4,71	4,81	4,21	3,89
SO_3	0,13	0,21	0,31	0,11	0,13
TiO_2	0,25	0,23	0,27	0,25	0,25
P_2O_5	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
MnO	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Zr (ppm)	67,20	73,30	68,20	71,60	70,70
Cl (ppm)	119,60	101,30	120,40	91,30	93,30
Cr (ppm)	69,10	0,00	67,20	0,00	56,70
Sr (ppm)	171,90	174,70	181,80	179,10	174,00
Ni (ppm)	25,50	57,00	42,70	32,90	0,00
Cu (ppm)	37,80	22,70	34,50	0,00	18,30
Zn (ppm)	21,90	21,50	21,00	22,90	15,80
Ba (ppm)	0,00	160,70	0,00	148,80	0,00
Rb (ppm)	35,70	40,90	35,60	40,00	42,40
Co (ppm)	0,00	0,00	0,00	0,00	37,30
Y (ppm)	9,50	8,40	4,30	16,90	13,10
Ga (ppm)	0,00	0,00	0,00	8,20	0,00
Pr (ppm)	0,00	0,00	0,00	124,30	0,00
LOI	36,85	36,27	36,14	36,62	36,24

3.2.2.2. Composición mineralógica (DRXP).

Las fases mineralógicas identificadas para los crudos fabricados con C_SN_1 (Figura 139-140) son cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$), dolomita [$CaMg(CO_3)_2$] y moscovita [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]. Se puede observar, tal y como ocurre con los crudos fabricados con C_A, que todos los crudos poseen un patrón de DRXP similar (Figura 140), independientemente del subproducto incorporado y de acuerdo con los resultados de composición química teóricos calculados (Tabla 40). Además, en todos los patrones de DRXP se pueden observar dos picos de máxima intensidad: el primero de ellos correspondiente a la calcita y el segundo de ellos correspondiente a la dolomita, en la zona de 28-32 º 2θ, en coherencia con la mayor proporción en su composición de C_SN_1 frente a otras materias primas y subproductos. A diferencia de los crudos fabricados con C_A en su composición, en los que el pico de mayor intensidad corresponde a la dolomita

(Figura 129), en los crudos fabricados con C_SN_1 el pico de mayor intensidad corresponde a la calcita (Figura 140). Esto se corresponde con el menor porcentaje de MgO en la C_SN_1 frente a la composición que posee la C_A, aunque tal y como se ha indicado anteriormente su valor continúa siendo muy elevado para la fabricación del clínker de cemento.

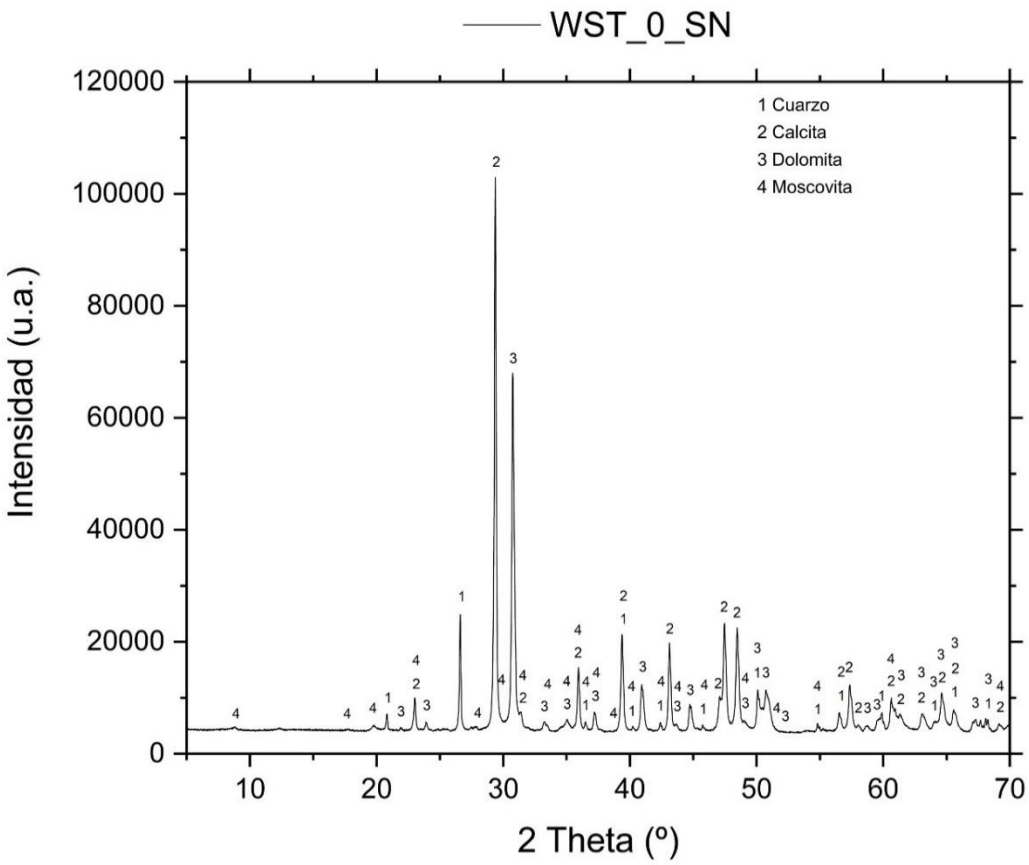


Figura 139. Difractograma de rayos X del crudo WST_0_SN.

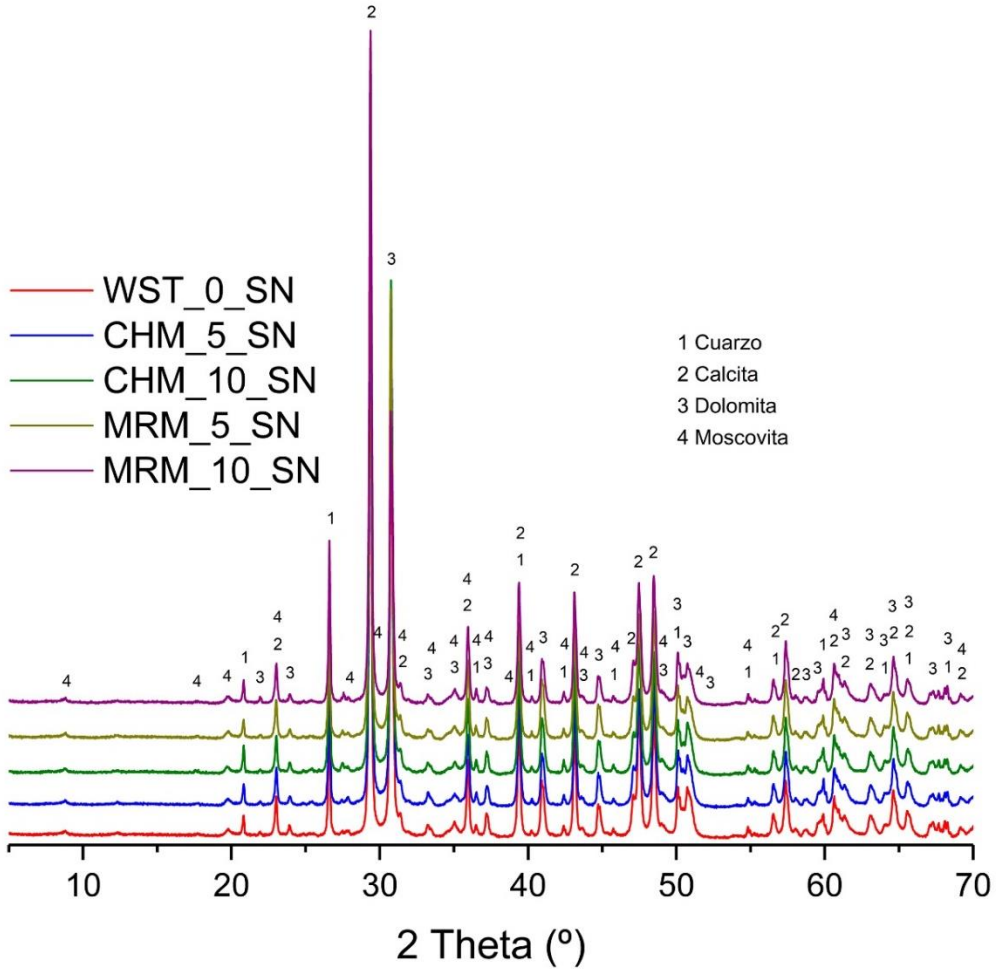


Figura 140. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos diseñados con caliza SANTO NICASIO 1.

3.2.2.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC).

Los análisis realizados a los crudos con C_SN_1 (Figura 141-145), compuestos mineralógicamente por cuarzo, calcita, dolomita y moscovita de acuerdo con los patrones de DRXP, muestran resultados similares para todas las composiciones. Según la curva termogravimétrica del ensayo TG, se produce una pérdida total de peso del 37,5% aproximadamente, en todos los crudos hasta los 870 ºC. Al igual que en los crudos con C_A, la pérdida de peso inicial (30-200 ºC) es debida a la eliminación del agua débilmente unida (deshidratación).[5] Las pérdidas de peso producidas a temperaturas que oscilan entre 200 ºC y 600 ºC, las cuales están asociadas a la banda endotérmica que se muestra en las curvas del análisis DSC, se deben a la eliminación de la materia orgánica y a la deshidroxilación de los silicatos hidroxilados provenientes principalmente de los

componentes arcillosos.[5] La pérdida de peso producida entre 600 ºC y 870 ºC se asocia, en primer lugar, a la descomposición del carbonato de magnesio y, en segundo lugar, a los carbonatos asociados a la descomposición del carbonato de calcio, los cuáles son aportados principalmente por la caliza SANTO NICASIO 1. Según las curvas del análisis DSC, el primer efecto endotérmico se produce aproximadamente a 760 ºC, y se debe a la descomposición del carbonato de magnesio.[5,244] Se puede comprobar cómo este efecto en los crudos fabricados con C_SN_1 es mucho menos intenso que el que se produce, en el mismo rango de temperaturas, para los crudos fabricados con C_A, debido al mayor porcentaje de MgO en las mezclas fabricadas con esta última caliza. Posteriormente, se producen dos efectos endotérmicos generados por la descomposición del carbonato de calcio a temperaturas que varían entre 805 ºC y 860 ºC.[5,252] Al igual que en los crudos con C_A, entre 1.050 ºC y 1.200 ºC se producen diferentes reacciones que se deben en primer lugar a la combinación de CaO y SiO_2 para formar la fase C_2S, así como a la combinación de CaO con Al_2O_3 y Fe_2O_3 para formar C_4AF. A temperaturas superiores a 1.200 ºC se producen reacciones de combinación de CaO con SiO_2 para formar C_3S y de CaO con Al_2O_3 para formar aluminato C_3A.[5]

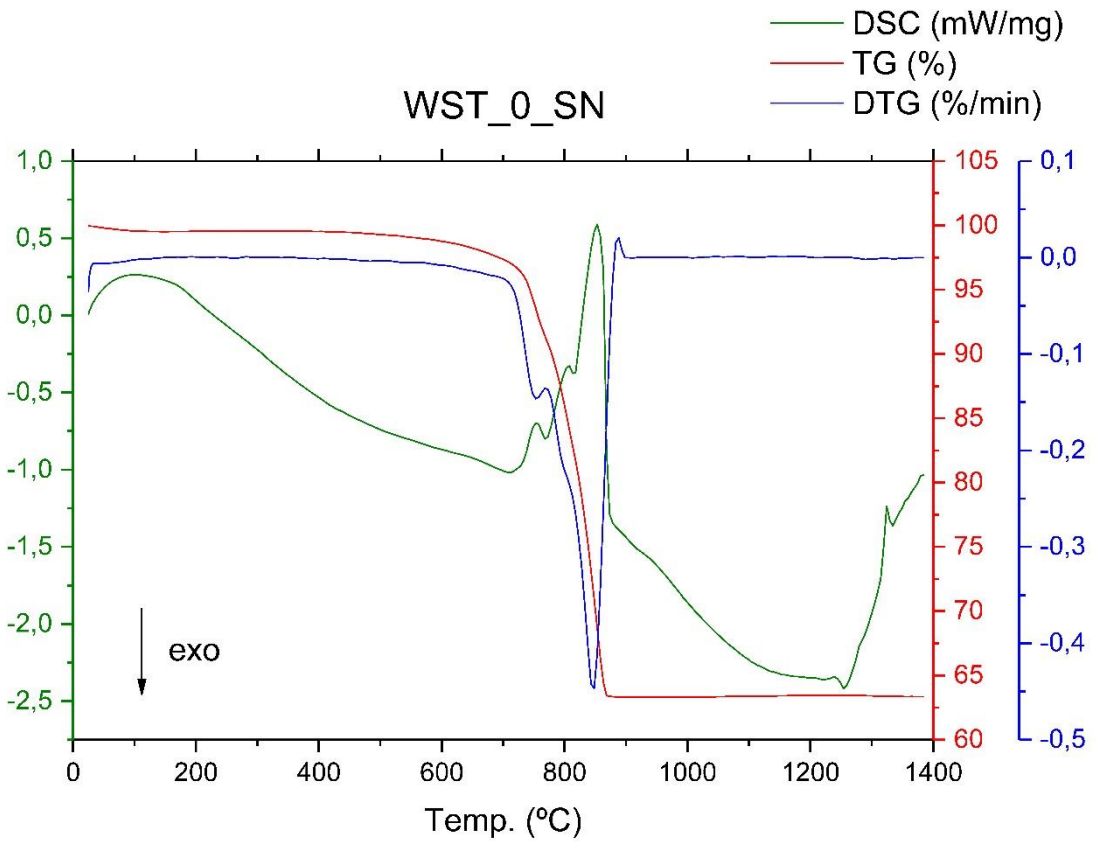


Figura 141. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_0_SN.

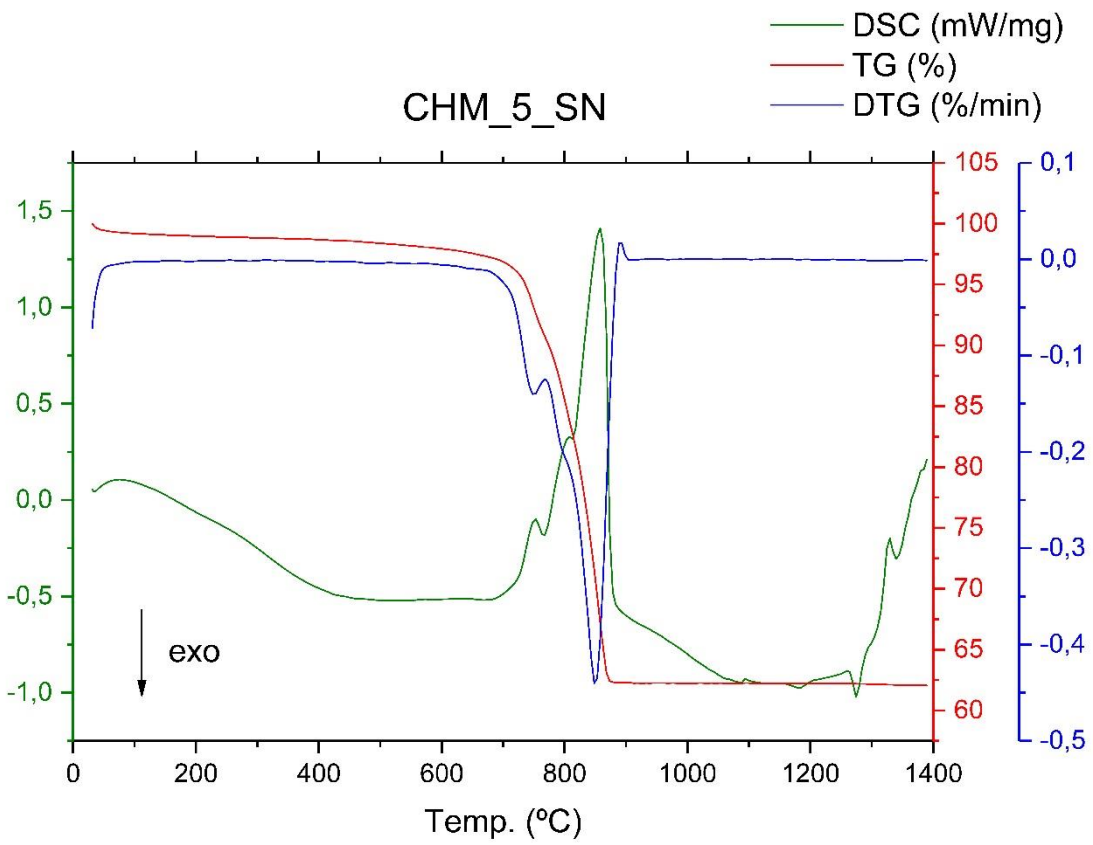


Figura 142. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_5_SN.

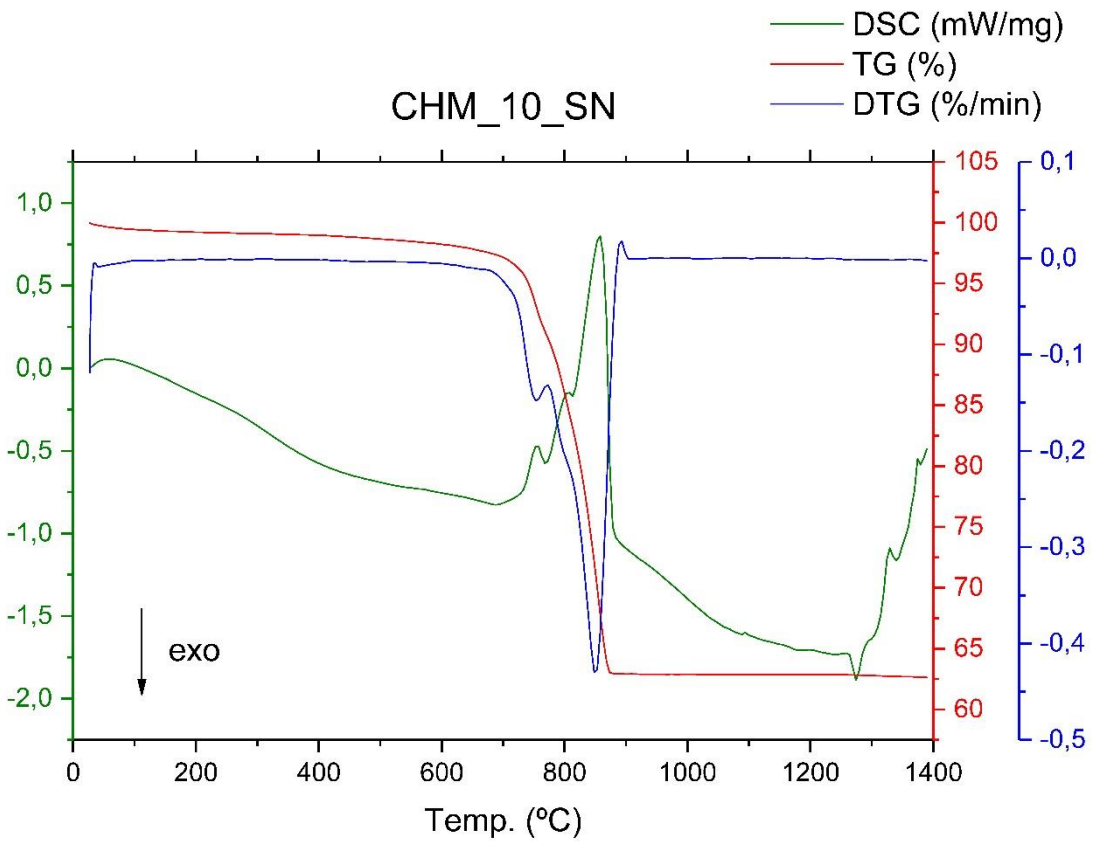


Figura 143. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo CHM_10_SN.

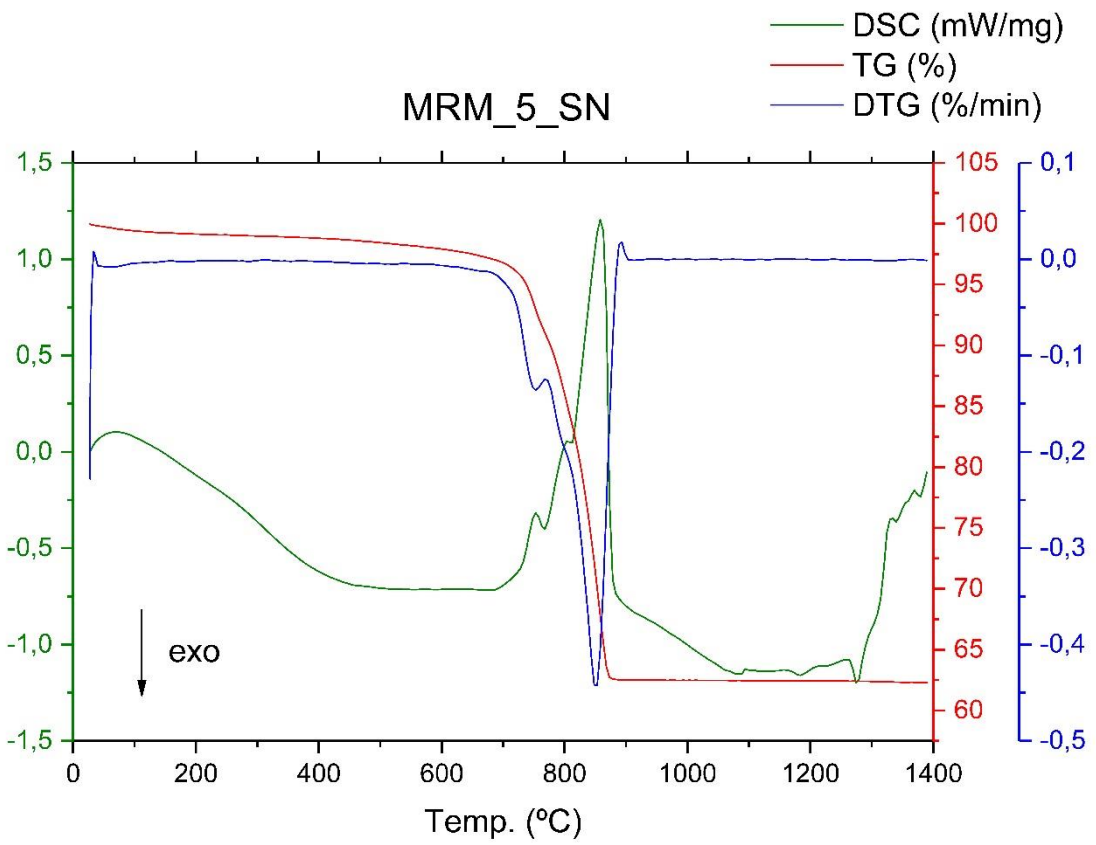


Figura 144. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_5_SN.

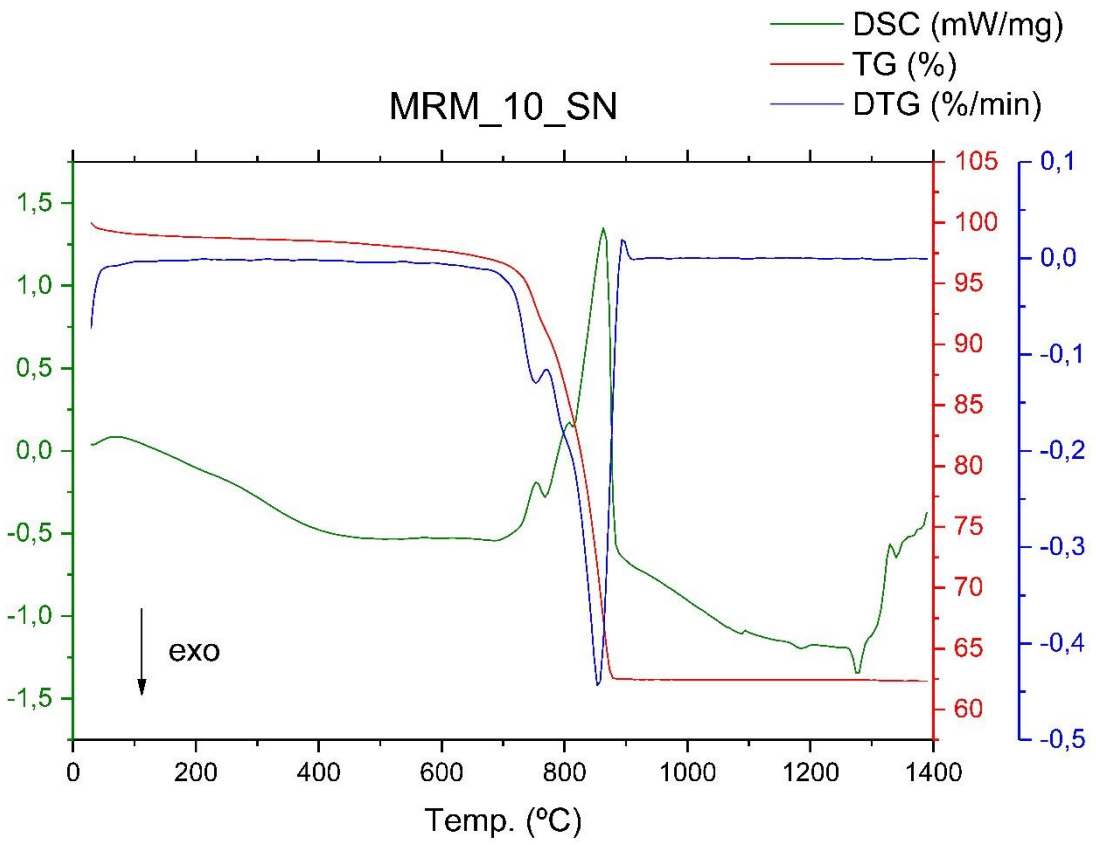


Figura 145. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo MRM_10_SN.

3.2.3. Crudos con caliza TITAN.

En comparación con las calizas C_A y C_SN_1, la caliza TITAN (C_T) posee un porcentaje en peso de MgO muy inferior, siendo del 0,63% según el ensayo de FRX (Tabla 19). Este porcentaje tan bajo permite, a diferencia de las anteriores calizas, que no se supere en ningún momento la referencia del 5%[20] para las composiciones de los crudos teniendo en cuenta los resultados para la mezcla calcinada (Tabla 44) diseñados con la hoja de Microsoft Excel®. En este caso, la C_T proporciona un mayor porcentaje de CaO y de SiO_2 a los crudos que las anteriores calizas, teniendo una composición similar del resto de óxidos y una menor pérdida por ignición (Tabla 44). Tras estudiar los resultados de los crudos realizados con C_A y C_SN_1, y comprobar la baja influencia de añadir porcentajes de subproducto en proporciones de hasta el 10% en peso en la composición teórica de las fases del clínker, para los crudos diseñados con C_T se calcula un primer crudo de referencia (WST_0_T), compuesto 100% de materias primas y un segundo crudo (WST_50_T), compuesto con un 50% de materias primas y un 50% de subproductos industriales (Tabla 43). En todo momento, se mantiene la composición teórica de las fases objetivo del clínker propuestas para esta investigación. De esta forma se podrá comprobar, con mayor detalle, la influencia de la sustitución en gran escala de las materias primas por subproductos industriales con una composición química equivalente.

Tabla 43. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados con caliza TITAN.

	C_T	A_A	A_N	A_R	CHM	MRM	PVL	Total
WST_0_T	84,00	5,00	0,75	10,25	0,00	0,00	0,00	100,00
WST_50_T	37,50	7,00	0,50	5,00	12,00	37,50	0,50	100,00

En la Tabla 44 se muestran los resultados teóricos calculados en la hoja de Microsoft Excel® para cada una de las dos formulaciones. Se puede comprobar cómo la composición estimada de los crudos es muy parecida en los dos casos diseñados (Tabla 44). Tal y como se ha indicado anteriormente, en la zona (2) de la Tabla 44 se puede comprobar cómo los valores de MgO para cada uno de los dos crudos no supera el 1,50% en peso. No obstante, la influencia del óxido de magnesio en el cemento se deberá de corroborar con ensayos posteriores, independientemente de la cantidad que contengan los crudos diseñados.

En este caso, los crudos WST_0_T y WST_50_T presentan valores teóricos de las fases objetivo muy parecidos (Tabla 45) en lo que respecta a la fase C_2S (62%), con variaciones en C_3S del 16-19%, del 10,4-12,5% en C_3A y del 8,8-9,6% en C_4AF, respectivamente. Los índices de calidad mantienen valores muy parecidos para los dos crudos, del orden de 78% para el LSF, 2,00% para AM y 3,00% para SM. Ambos crudos presentan una relación $(CaO)/(SiO_2)$ superior a 2,0 (Tabla 45).

Tabla 44. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados con caliza TITAN para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales.

		WST_0_T	WST_50_T
(1)	Al_2O_3	3,62	4,20
	CaO	40,49	40,28
	SiO_2	16,58	16,17
	Fe_2O_3	1,82	1,97
	Na_2O	0,14	0,14
	K_2O	0,94	0,93
	MgO	0,99	0,92
	SO_3	0,07	0,56
	MnO	0,02	0,02
	Cr_2O_3	0,00	0,00
	P_2O_5	0,01	0,02
	TiO_2	0,12	0,18
	Cl	0,00	0,01
	BaO	0,01	0,02
	V_2O_5	0,00	0,00
	LOI	33,92	32,56
	Total	98,74	97,99
(2)	Al_2O_3	5,48	6,23
	CaO	61,27	59,73
	SiO_2	25,09	23,98
	Fe_2O_3	2,76	2,92
	Na_2O	0,21	0,21
	K_2O	1,42	1,38
	MgO	1,49	1,36
	SO_3	0,11	0,83
	MnO	0,03	0,02
	Cr_2O_3	0,00	0,00
	P_2O_5	0,02	0,03
	TiO_2	0,18	0,27
	Cl	0,00	0,01
	BaO	0,02	0,03
	V_2O_5	0,00	0,00
	LOI	0,00	0,00
	Total	98,09	97,02
(3)	Al_2O_3	5,79	6,70

	CaO	64,77	64,32
	SiO_2	26,52	25,83
	Fe_2O_3	2,91	3,15
	Total	100,00	100,00

Tabla 45. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en peso (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados con caliza TITAN.

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Total	LSF	AM	SM	CaO/SiO_2
WST_0_T	19,00	61,71	10,43	8,86	100,00	78,03	1,99	3,05	2,44
WST_50_T	16,04	61,94	12,44	9,58	100,00	78,18	2,13	2,62	2,49

3.2.3.1. Composición química (FRX).

Los resultados de la composición química de los crudos fabricados con C_T, expresados en óxidos, determinada por la técnica de FRX, así como la pérdida por ignición (LOI), se presentan en la Tabla 46.

Se comprueba de esta forma que los cálculos de la hoja de Microsoft Excel® diseñada (Tabla 44) son correctos para continuar con el proceso de clinkerización.

De forma general, los resultados del ensayo de FRX coinciden con los calculados en la sección (1) de la Tabla 44 para las mezclas sin calcinar del crudo WST_0_T. Las mayores variaciones se producen en la composición de Al_2O_3 (+1,05% aproximadamente en FRX), CaO (+0,68% aproximadamente en FRX) y en SiO_2 (-0,69% aproximadamente en FRX). El resto de los óxidos y las pérdidas por ignición son similares.

En el caso del crudo WST_50_T, las mayores variaciones se producen en la composición de CaO (+3,88% aproximadamente en FRX) y en SiO_2 (-1,90% aproximadamente en FRX). El resto de los óxidos y las pérdidas por ignición son similares.

Tabla 46. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados con caliza TITAN.

	WST_0_T	WST_50_T
Al_2O_3	4,67	4,22
CaO	41,17	44,16
SiO_2	15,89	14,27
Fe_2O_3	1,82	1,80
Na_2O	0,09	0,13
K_2O	1,11	1,00
MgO	1,10	0,95
SO_3	0,06	0,40
TiO_2	0,23	0,22
P_2O_5	0,08	0,05
MnO	0,06	0,04
Zr (ppm)	65,00	94,00
Cl (ppm)	96,00	229,00
Cr (ppm)	84,00	81,00
Sr (ppm)	454,00	341,00
Ni (ppm)	49,00	27,00
Cu (ppm)	60,00	36,00
Zn (ppm)	37,00	39,00
Rb (ppm)	39,00	42,00
Y (ppm)	10,00	12,00
LOI	33,62	32,67

3.2.3.2. Composición mineralógica (DRXP).

Las fases mineralógicas identificadas para los crudos fabricados con C_T (Figura 146-147) son cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$), moscovita [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$] y moscovita deshidroxilada (mica, illita). Hay que tener en cuenta que en el caso del crudo WST_0_T (Figura 146) parte de las materias primas utilizadas son las arcillas, y que en el caso del crudo WST_50_T (Figura 147), las arcillas son sustituidas en un 50% en peso por el subproducto CHM. De esta forma, en el caso del crudo WST_50_T, parte de la moscovita identificada se encontrará deshidroxilada al provenir de la CHM, tal y como marca el DRXP de este subproducto (Figura 87). Se puede observar que ambos crudos poseen un patrón de DRXP similar (Figura 148), independientemente de la utilización o no de subproductos en su composición y de acuerdo con los resultados de composición química teóricos calculados (Tabla 44). A diferencia de los crudos fabricados con C_A y C_SN_1 (Figura 129 y 140), en estos dos crudos no se identifica la presencia de dolomita, debido al bajo contenido en MgO de la C_T y de los subproductos CHM y MRM (Tabla 19 y 21). Así, se puede observar para los dos patrones de DRXP (Figura 148) un pico de máxima intensidad correspondiente a la calcita en la zona 2θ de 28-30 º.

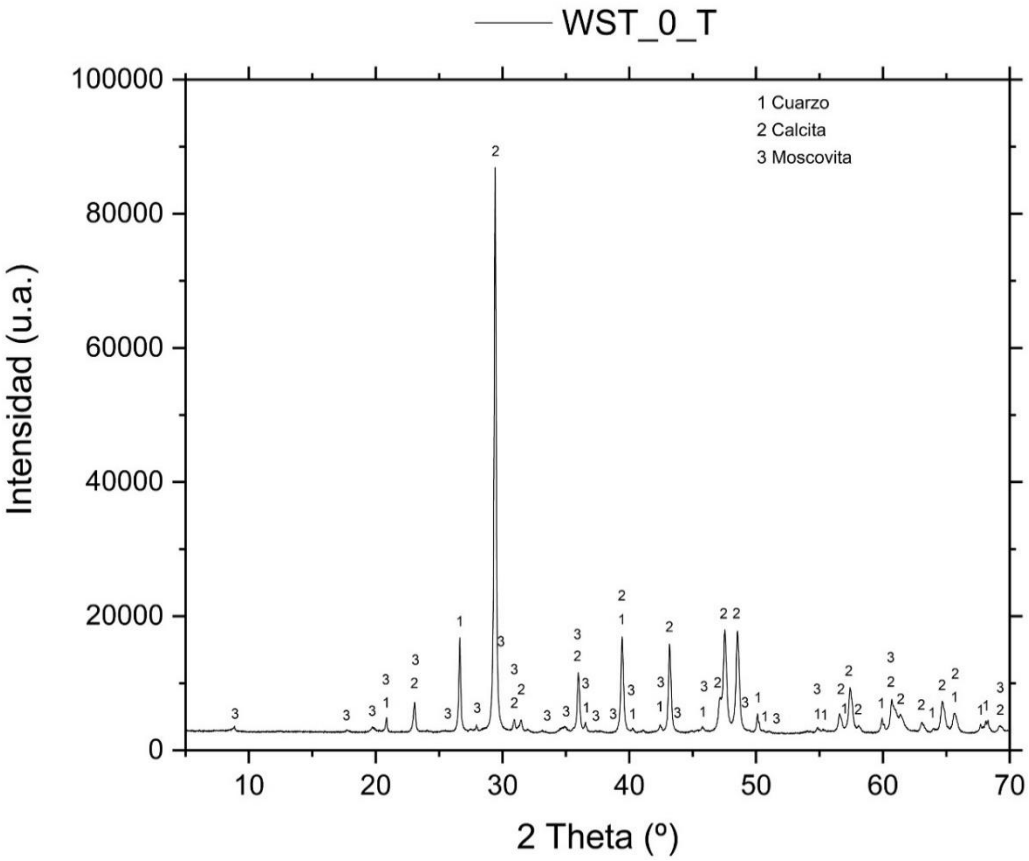


Figura 146. Difractograma de rayos X del crudo WST_0_T.

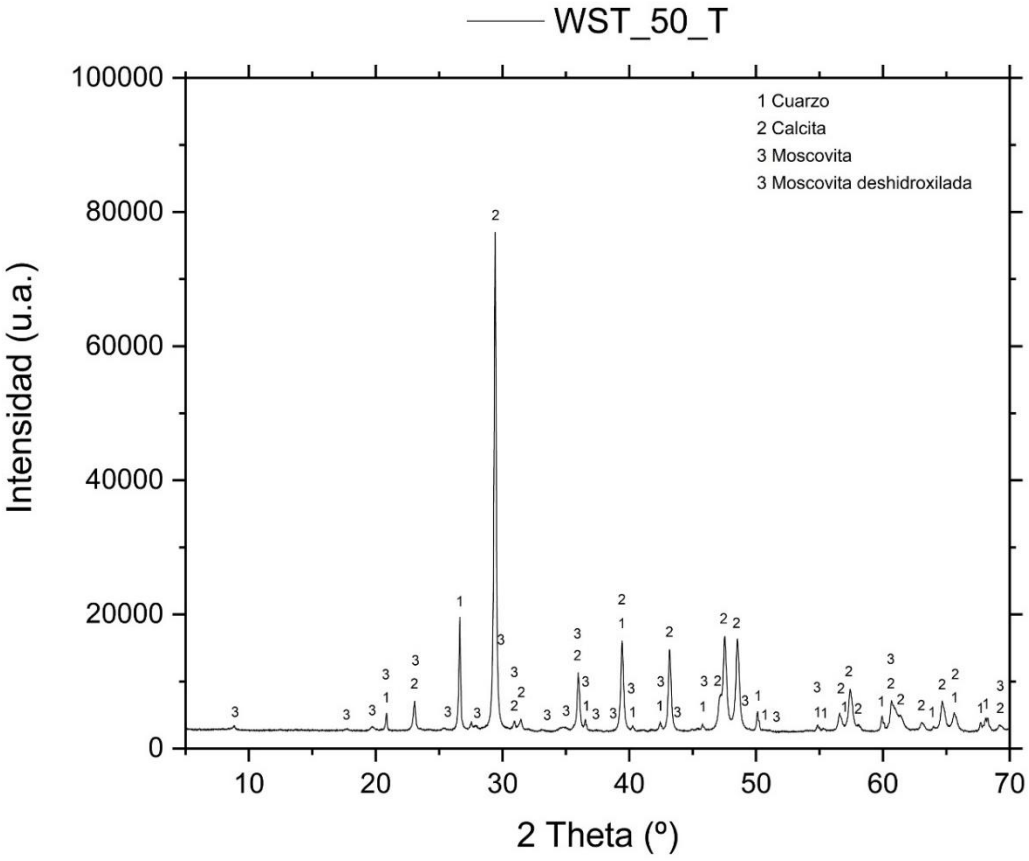


Figura 147. Difractograma de rayos X del crudo WST_50_T.

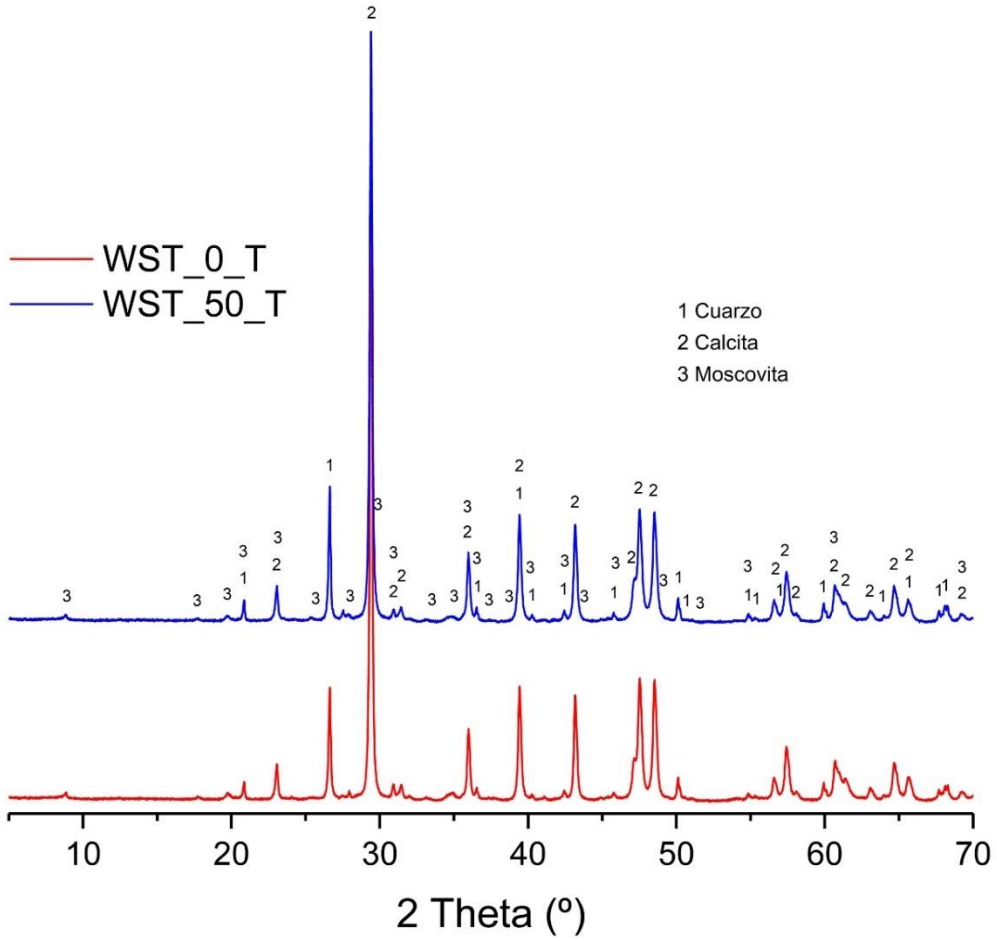


Figura 148. Difractograma de rayos X comparativo de los crudos diseñados con caliza TITAN.

3.2.3.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC).

Los análisis realizados a los crudos con C_T (Figura 149 y 151), compuestos mineralógicamente por cuarzo, calcita, moscovita y moscovita deshidroxilada de acuerdo con los patrones DRXP, muestran resultados similares para las dos composiciones. Según la curva termogravimétrica del ensayo TG, se produce una pérdida total de peso hasta aproximadamente 860 ºC del 36,5% para el crudo WST_0_T y del 34% para el crudo WST_50_T. Esta menor pérdida de peso en el crudo en el que se han incorporado los subproductos puede ser debida a la menor pérdida por ignición que sufre la chamota en comparación con las arcillas, la cual no se llega a compensar con la mayor pérdida por ignición de los lodos de corte y pulido de mármol frente a la C_T (Tabla 46). Por otra parte, las reacciones que se producen en las curvas de los análisis DSC poseen similitudes con las curvas de los análisis del resto de crudos estudiados anteriormente. La pérdida de

peso inicial que se produce a temperaturas entre 30 ºC y 200 ºC es debida a la eliminación del agua débilmente unida (deshidratación).[5] Las pérdidas de peso producidas a temperaturas que oscilan entre 200 ºC y 600 ºC, asociadas a la banda endotérmica que se muestra en las curvas del análisis DSC, se asocian a la eliminación de la materia orgánica y a la deshidroxilación de los silicatos hidroxilados provenientes, principalmente, de los componentes arcillosos.[5] La pérdida de peso de aproximadamente el 29% producida para los crudos WST_0_T y WST_50_T entre 600 ºC y 860 ºC se debe a la descomposición del carbonato de calcio (calcita).[5,252] En este caso se puede comprobar (Figura 150), a través de la comparativa entre los tres crudos diseñados sin subproducto para cada uno de los tipos de caliza, cómo en los crudos WST_0_A y WST_0_SN se produce la doble reacción de la descomposición de los carbonatos de magnesio y calcio, mientras que en el crudo de WST_0_T solo se produce una reacción endotérmica en el mismo rango de temperaturas para la descomposición del carbonato de calcio, debido a la baja composición de MgO de la mezcla. Esta misma reacción endotérmica es la que se observa en la curva DSC del crudo WST_50_T (Figura 152), ya que se puede deducir que no influye la introducción de subproductos industriales al tener una composición similar a la de las materias primas.

Al igual que en los crudos con C_A y C_SN, entre 1.050 ºC y 1.200 ºC se producen diferentes reacciones que se deben, en primer lugar, a la combinación de CaO y SiO_2 para formar la fase C_2S, así como a la combinación de CaO con Al_2O_3 y Fe_2O_3 para formar C_4AF. A temperaturas superiores a 1.200 ºC se producen reacciones de combinación de CaO con SiO_2 para formar C_3S y de CaO con Al_2O_3 para formar aluminato C_3A.[5]

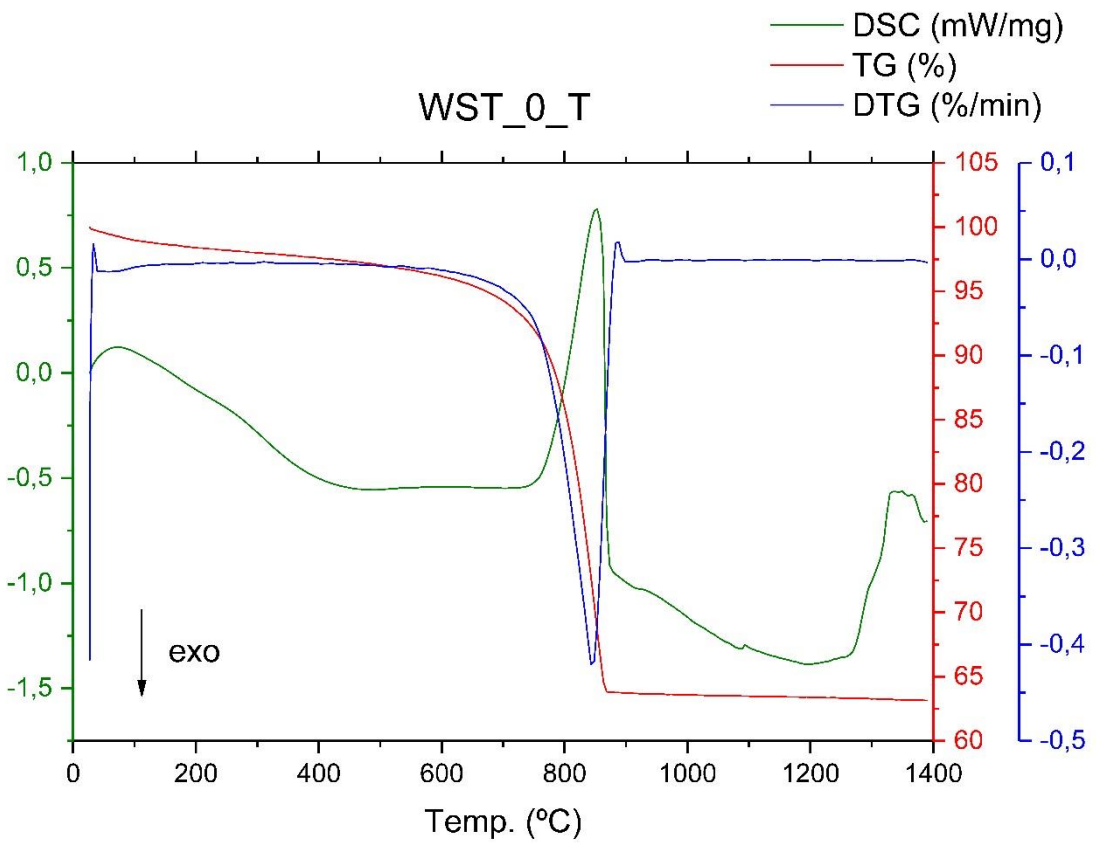


Figura 149. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_0_T.

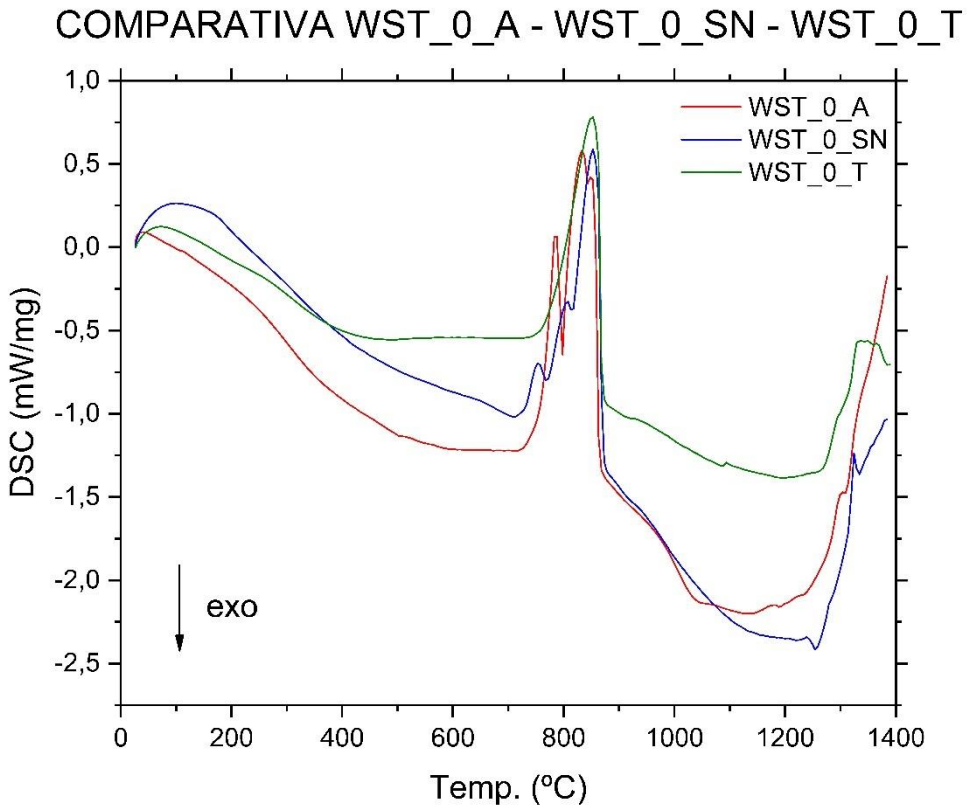


Figura 150. Comparativa análisis DSC WST_0_A (línea roja), WST_0_SN (línea azul) y WST_0_T (línea verde).

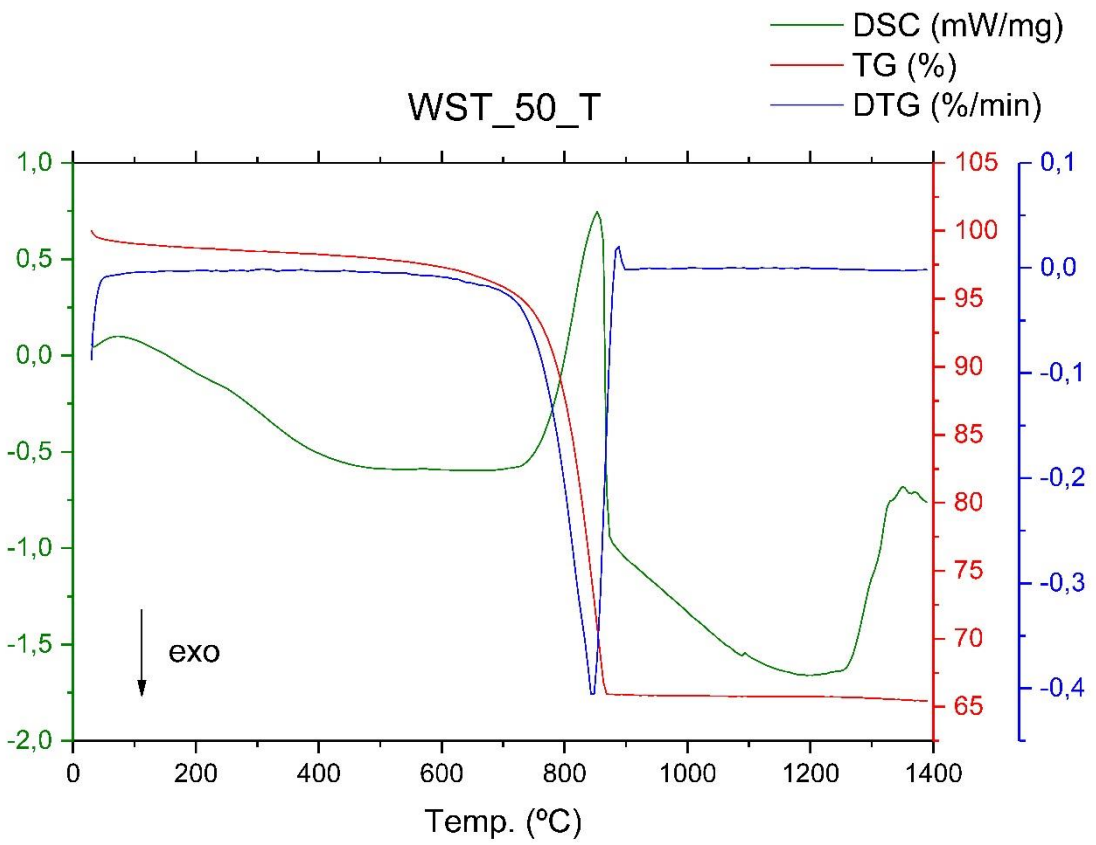


Figura 151. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_50_T.

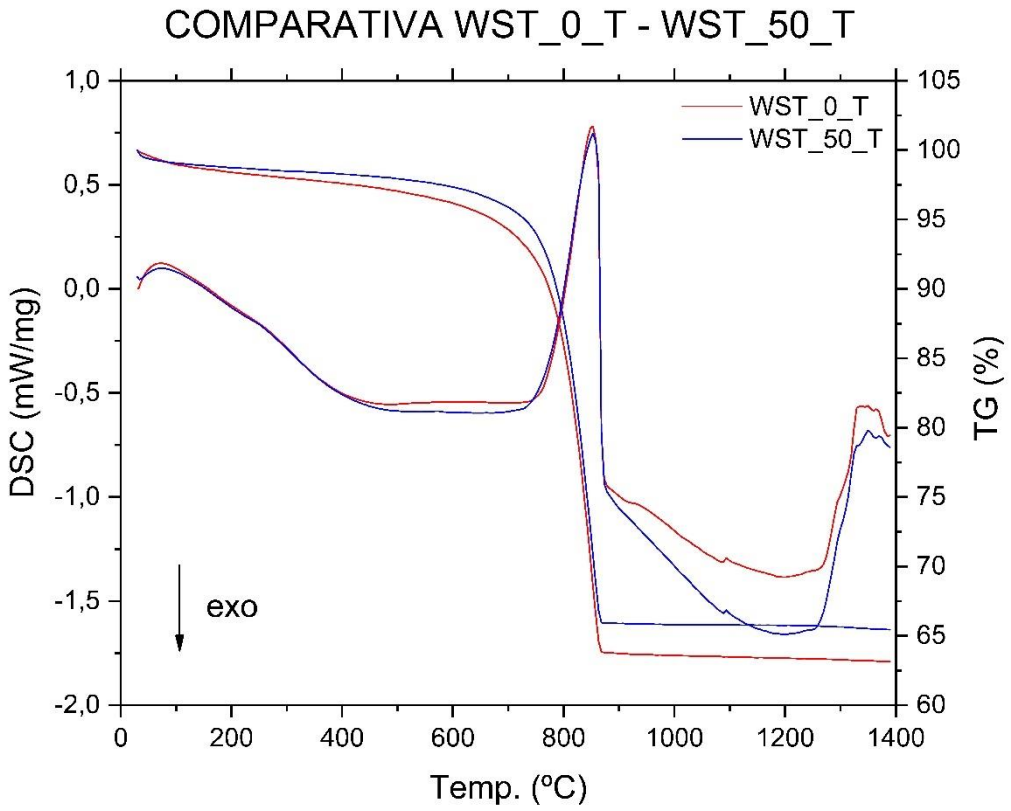


Figura 152. WST_0_T (TG (línea roja), DSC (línea roja)) vs. WST_50_T (TG (línea azul), DSC (línea azul)).

3.2.4. Crudos solo a base de subproductos industriales.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el diseño y la caracterización de los crudos con C_T, sobre todo en el caso del crudo WST_50_T en el que se añade una gran cantidad de subproductos industriales a la mezcla, se ha procedido al estudio de un nuevo crudo compuesto en exclusiva por subproductos industriales (Tabla 47). De esta forma, se podrá estudiar la oportunidad de fabricar cementos con alto contenido en C_2S con crudos que permitan abordar la definición de Economía Circular en todo su espectro, utilizando en todo momento subproductos de otras industrias que permitan cerrar el círculo, convirtiéndolos en "nutrientes tecnológicos" y, de esta forma, desarrollando un nuevo producto que, además, haga evitar la deposición de estos subproductos en vertederos. Hay que resaltar que, tal y como se indica en la sección "2.1. Materiales", todos los subproductos empleados en esta investigación provienen de industrias que se encuentran en España. Al usar estos subproductos, se evita la necesidad de extracción de materias primas de la naturaleza, lo cual evita un gran impacto medioambiental, además de que son comunes también en numerosas industrias repartidas por otras partes del mundo.

Las proporciones de subproductos industriales en los crudos para conseguir unas fases teóricas de clínker similares muestran la menor necesidad de emplear lodos de corte y pulido de mármol en el crudo WST_100 en comparación con la suma de C_T y MRM en los crudos WST_0_T y WST_50_T, siendo esta necesidad del 68,25%, 84% y 75% respectivamente (Tabla 43 y 47). En el caso de la chamota, en el crudo WST_100 se necesita una cantidad del 30,75%, mientras que la suma de arcillas y chamota en los crudos WST_0_T y WST_50_T es del 16% y del 24,5% respectivamente. En el caso del subproducto PAVAL la adición es del 1% en el crudo WST_100, el doble que en el crudo WST_50_T, donde esta cantidad es del 0,50%, y siendo nula en el crudo WST_0_T.

En comparación con los crudos diseñados para la C_T, el porcentaje de MgO se mantiene muy bajo, ya que ninguno de los subproductos posee grandes cantidades en su composición (Tabla 21), consiguiendo para el diseño del crudo, según la base calcinada, un valor del 1,30% (Tabla 48).

Los valores teóricos de las fases objetivo del crudo WST_100 (Tabla 49) presentan una cantidad en la fase C_2S del 63%, en línea con todos los crudos anteriores, un 11,72% de C_3S, un 14,66% de C_3A y un 10,57% de C_4AF. Los índices de calidad

presentan valores de 78,04% para el LSF, 2,23% para AM y 2,24% para SM, también en línea con los valores del crudo WST_50_T. La relación (CaO)/(SiO_2) es superior a 2,0 (Tabla 49).

Tabla 47. Composición (% en peso) en materias primas y subproductos de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales.

	C_A	A_A	A_N	A_R	CHM	MRM	PVL	Total
WST_100	0,00	0,00	0,00	0,00	30,75	68,25	1,00	100,00

Tabla 48. Composición química estimada (% en peso) de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales para (1) mezcla en crudo, (2) mezcla calcinada y (3) mezcla calcinada solo teniendo en cuenta los 4 óxidos principales.

		WST_100
(1)	Al_2O_3	4,88
	CaO	40,14
	SiO_2	15,80
	Fe_2O_3	2,19
	Na_2O	0,14
	K_2O	0,96
	MgO	0,90
	SO_3	1,26
	MnO	0,01
	Cr_2O_3	0,00
	P_2O_5	0,03
	TiO_2	0,23
	Cl	0,02
	BaO	0,02
	V_2O_5	0,00
	LOI	30,91
	Total	97,50
(2)	Al_2O_3	7,07
	CaO	58,10
	SiO_2	22,88
	Fe_2O_3	3,17
	Na_2O	0,21
	K_2O	1,39
	MgO	1,30
	SO_3	1,82
	MnO	0,02
	Cr_2O_3	0,00
	P_2O_5	0,04
	TiO_2	0,34
	Cl	0,02
	BaO	0,03
	V_2O_5	0,00
	LOI	0,00

	Total	96,39
(3)	Al_2O_3	7,75
	CaO	63,70
	SiO_2	25,08
	Fe_2O_3	3,47
	Total	100,00

Tabla 49. Composición estimada de las fases objetivo (% en peso), índices de calidad y relación en peso (CaO)/(SiO_2) de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales.

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Total	LSF	AM	SM	CaO/SiO_2
WST_100	11,72	63,06	14,66	10,57	100,00	78,04	2,23	2,24	2,54

3.2.4.1. Composición química (FRX).

Los resultados de la composición química del crudo WST_100, expresados en óxidos, determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), así como la pérdida por ignición (LOI), se presentan en la Tabla 50.

Se comprueba de esta forma que los cálculos de la hoja de Microsoft Excel® diseñada (Tabla 48) son correctos para continuar con el proceso de clinkerización.

De forma general, los resultados del ensayo de FRX coinciden con los calculados en la sección (1) de la Tabla 48 para las mezclas sin calcinar del crudo WST_0_T. Las mayores variaciones se producen en la composición de Al_2O_3 (-0,42% aproximadamente en FRX), CaO (+6,35% aproximadamente en FRX), en SiO_2 (-3,19% aproximadamente en FRX), en Fe_2O_3 (-0,23% aproximadamente en FRX) y en SO_3 (-0,54% aproximadamente en FRX). El resto de los óxidos y las pérdidas por ignición son similares.

Tabla 50. Composición química (FRX, % peso) de los crudos diseñados solo a base de subproductos industriales.

	WST_100
Al_2O_3	4,46
CaO	46,49
SiO_2	12,61
Fe_2O_3	1,96
Na_2O	0,20
K_2O	0,97
MgO	0,94
SO_3	0,72
TiO_2	0,29
P_2O_5	0,03
MnO	0,02
Zr (ppm)	122,70
Cl (ppm)	191,10
Sr (ppm)	236,90
Ni (ppm)	43,60
Cu (ppm)	66,10
Zn (ppm)	58,20
Rb (ppm)	53,50
Co (ppm)	40,50
Y (ppm)	16,70
Nb (ppm)	10,00
LOI	31,24

3.2.4.2. Composición mineralógica (DRXP).

Las fases mineralógicas identificadas para los crudos fabricados utilizando como materias primas exclusivamente subproductos industriales (Figura 153) son cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$) y moscovita deshidroxilada (mica, illita). Se puede comprobar cómo las fases mineralógicas identificadas se corresponden con las fases mayoritarias del MRM (calcita) y de la CHM (cuarzo, calcita y moscovita deshidroxilada), no identificando en este difractograma las fases que proporciona el PVL, ya que solo representa el 1% del total del crudo (Tabla 47). Se pueden observar dos picos de máxima intensidad en la zona de 25-30 º2θ, correspondiendo el primero de ellos al cuarzo y el segundo y de mayor intensidad a la calcita. Es coherente que el pico de mayor intensidad corresponda a la calcita, ya que es la fase mineralógica principal en el MRM, que representa el 68,25% del total del crudo (Tabla 47). A diferencia de los crudos para los que se utilizaban arcillas en su composición, analizados en apartados anteriores, en este caso la moscovita se encuentra deshidroxilada debido al tratamiento térmico al que es sometida la CHM en su fabricación.

La deshidroxilación por tratamiento térmico de mica (moscovita), illita y sericita origina una fase cristalina, en contraste con lo que ocurre en la caolinita que al deshidroxilarse origina metacaolinita pero esta fase no posee carácter cristalino (entendiendo un ordenamiento a largo alcance que percibe la difracción de rayos X). Se puede detectar la formación de esta fase deshidroxilada desde unos 450 ºC, pero desaparece antes de 1.100 ºC. Estudios previos así lo demuestran. Por ejemplo, Wang et al.[284] realizaron estudios sobre la deshidroxilación de illita *in situ* por medio de la difracción de rayos X de alta temperatura y Sánchez-Soto et al.,[285] con la misma técnica, sobre la evolución térmica de los minerales constituyentes de una pizarra, entre ellos illita y una fase interestratificada illita-esmectita.

La deshidroxilación de la mica (illita, sericita, mica moscovita) de composición química $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ está dada por la reacción en estado sólido de descomposición térmica siguiente:

$$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \rightarrow KAl_2[AlSi_3O_{11}] + H_2O \text{ (Ecuación 29)}$$

La transición de fase desde mica (illita, sericita) $[KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2]$ como fase cristalina a la fase deshidroxilada $[KAl_2[AlSi_3O_{11}]]$, que es también cristalina, puede comenzar a ~ 525 ºC en aire.[284] Sin embargo, estudios previos han demostrado que la reacción de deshidroxilación depende de numerosos factores, como son el tamaño de las partículas y su distribución, cristalinidad de la muestra estudiada, composición química, condiciones experimentales del tratamiento térmico (atmósfera, presión parcial de agua, velocidad de calentamiento, etc.) y otros.[286-288] De este modo, la deshidroxilación de arcillas ricas en illita ocurre a diferentes temperaturas, mencionándose en la bibliografía los intervalos siguientes: 450-680 ºC, 500-750 ºC, 700-800 ºC y 850-1.000 ºC. Un resumen de resultados previos de temperaturas de deshidroxilación hasta que ésta es completa ha sido descrito por Wang et al.[284] La fase deshidroxilada $[KAl_2[AlSi_3O_{11}]]$ presenta difracciones características,[243,284,285] a diferencia de la fase deshidroxilada de la caolinita (metacaolinita), que es amorfa a los rayos X, como ya se ha mencionado.

Es importante destacar que la fase deshidroxilada de la mica (illita, sericita) desaparece con la temperatura de tratamiento térmico al descomponerse, con formación de otras fases de alta temperatura, como es la mullita ($3Al_2O_32SiO_2$). Basta mencionar que Wang et al.[284] encontró que la transición desde esta fase deshidroxilada a mullita sucede a 1.100 ºC con desaparición de la primera, ya que a la deshidroxilación le sigue

una fusión parcial que acelera la formación de cristales de mullita y aumenta el contenido en fase amorfa. González-Miranda et al.[243] mencionaron que la fase deshidroxilada se descompone desde 1.000 ºC con 2 horas de tratamiento térmico de tal modo que no se detecta a 1.050 ºC, seguida de detección de mullita por difracción de rayos X a 1.100 ºC. Asimismo, en un artículo reciente,[5] también se ha detectado la mica deshidroxilada en arcillas tratadas térmicamente, constituyentes de lo que se denomina "calcina" o mejor "chamota", como una fase transitoria antes de su descomposición por encima de 1.000 ºC.

Tal y como se puede observar en la Figura 154, de forma general los picos identificativos del cuarzo y de la moscovita presentan una mayor intensidad en el DRXP del crudo WST_100 frente a los crudos fabricados con C_T. Esto puede ser provocado por la mayor composición de CHM en el crudo WST_100 frente a la suma de las composiciones de A_A, A_N, A_R y CHM en los crudos fabricados con C_T, y por tanto a una menor composición de MRM en este crudo frente a la suma de C_T y MRM en los otros dos.

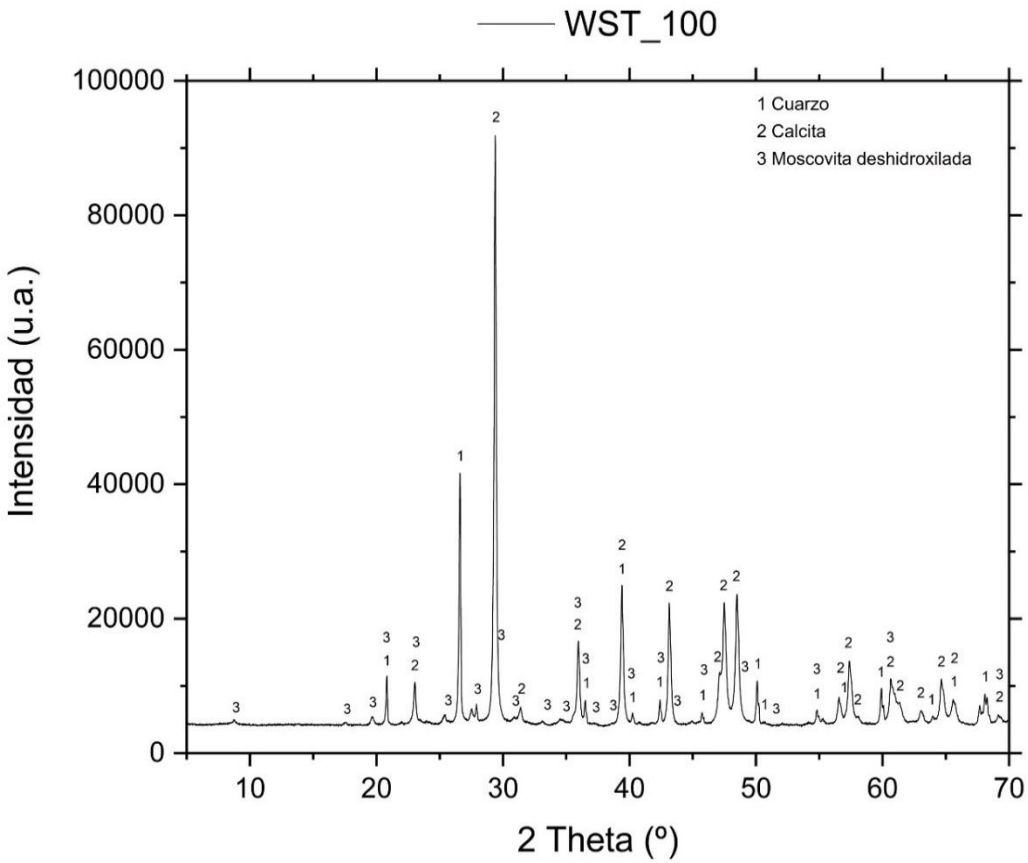


Figura 153. Difractograma de rayos X del crudo WST_100.

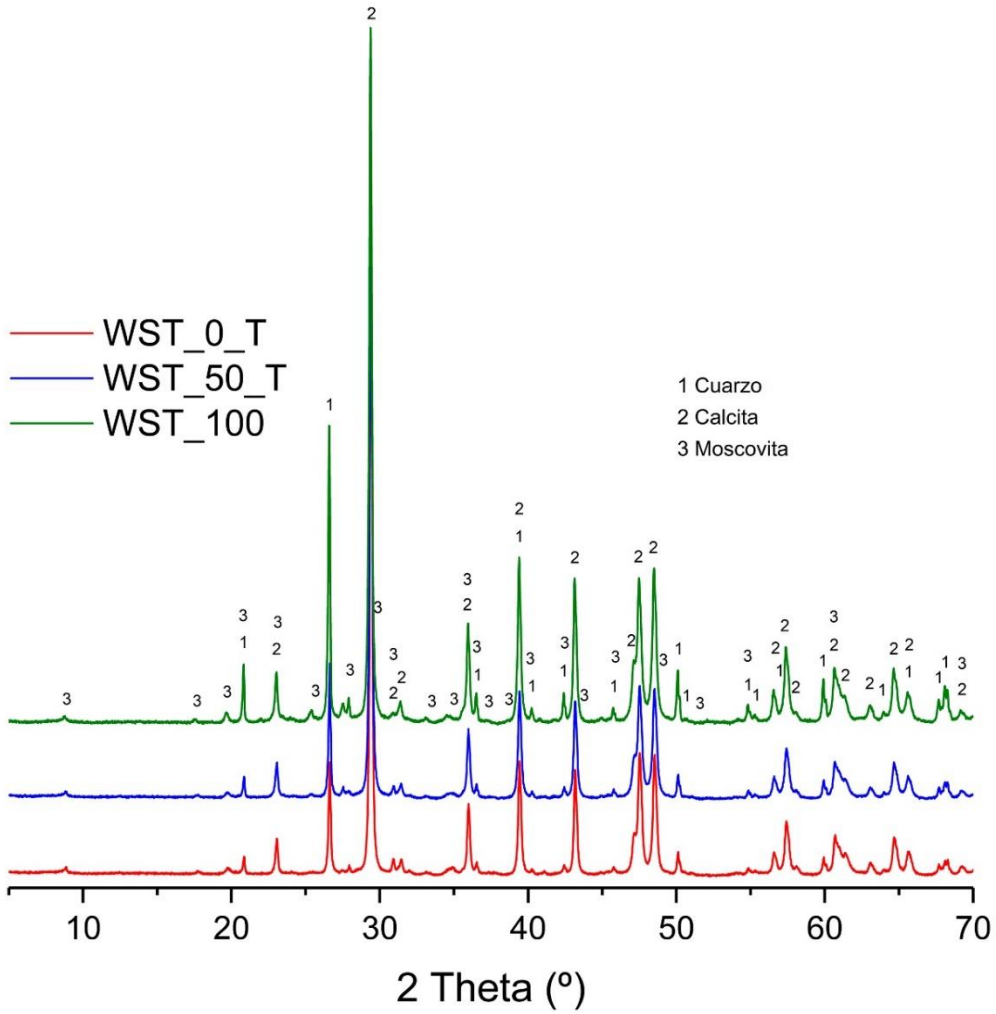


Figura 154. Comparativa análisis DRX WST_0_T (línea roja), WST_50_T (línea azul) y WST_100 (línea verde).

3.2.4.3. Análisis termogravimétrico, termogravimétrico derivado y calorimetría diferencial de barrido (TG-DTG-DSC).

Según la curva termogravimétrica del ensayo TG (Figura 155), para el crudo WST_100 se produce una pérdida total de peso, hasta aproximadamente 860 ºC, del 32%. Este valor de pérdida de peso total para la muestra es inferior a las pérdidas de peso indicadas en las curvas TG de los crudos WST_0_T y WST_50_T, para los que eran del 36,5% y del 34% respectivamente. La menor pérdida de peso, en el crudo WST_100, es debida a que la composición de MRM es inferior a la de la suma de C_T y MRM en los otros dos crudos, así como a que la chamota posee un menor LOI en comparación con las arcillas. De esta forma se tiene un primer valor que indica que las emisiones de CO_2 de este tipo de crudo en el proceso de clinkerización, a igualdad de temperatura en el proceso, serán inferiores que en el resto de los crudos estudiados.

Al igual que en los anteriores crudos estudiados, la pérdida de peso inicial que se produce a temperaturas entre 30 ºC y 200 ºC es debida a la eliminación del agua débilmente unida (deshidratación).[5] A temperaturas que oscilan entre 200 ºC y 600 ºC se produce una pérdida de peso del 5% aproximadamente, debida a la eliminación de la materia orgánica y a la deshidroxilación de los silicatos hidroxilados provenientes, principalmente, de los componentes arcillosos, asociándose a la banda endotérmica que muestra en la curva del análisis DSC (Figura 155).[5] A continuación, se produce una pérdida de peso de aproximadamente un 27% hasta los 860 ºC, la cual se debe a la descomposición del carbonato de calcio (calcita).[5,252] Se puede comprobar cómo el efecto endotérmico a 860 ºC posee una menor intensidad en el crudo WST_100 comparándolo con los crudos analizados anteriormente. Este efecto individual refuerza el análisis del bajo contenido en MgO del crudo, ya que no aparece un segundo efecto asociado a la descomposición de los carbonatos asociados al magnesio.

Al igual que en los crudos analizados anteriormente, entre 1.050 ºC y 1.200 ºC se producen diferentes reacciones que se deben, en primer lugar, a la combinación de CaO y SiO_2 para formar la fase C_2S, así como a la combinación de CaO con Al_2O_3 y Fe_2O_3 para formar C_4AF. A temperaturas superiores a 1.200 ºC se producen reacciones de combinación de CaO con SiO_2 para formar C_3S y de CaO con Al_2O_3 para formar aluminato C_3A.[5]

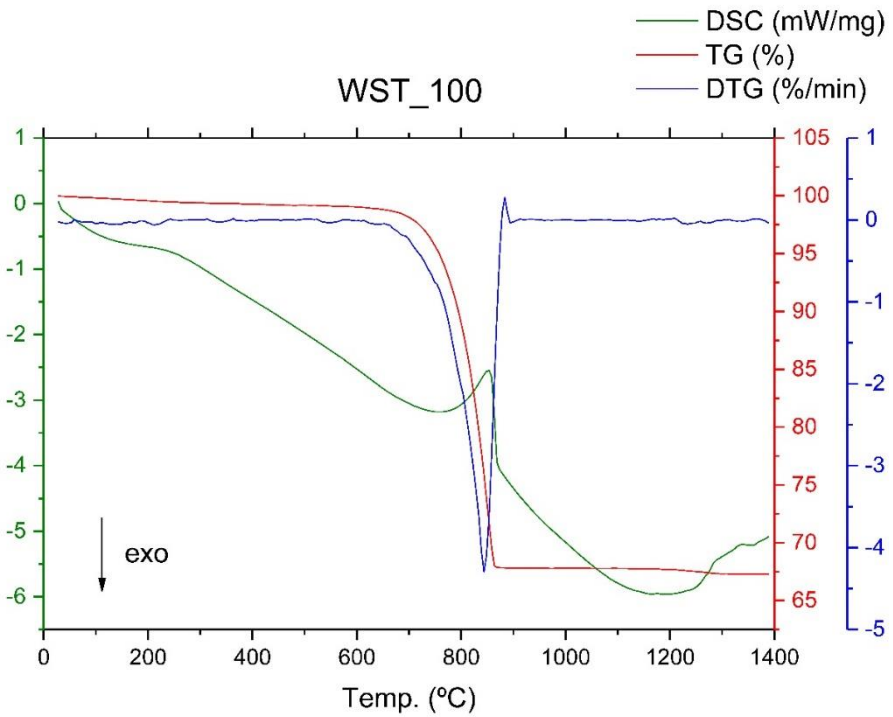


Figura 155. Análisis TG (línea roja), DTG (línea azul) y DSC (línea verde) del crudo WST_100.

3.3. Estudio y determinación de la temperatura de clinkerización óptima.

Una vez que se han diseñado y caracterizado los diferentes crudos para la fabricación de clínker de cemento de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico, teniendo en cuenta las Ecuaciones de Bogue y los límites de calidad, se procede a su clinkerización a diferentes temperaturas. Hay que tener en cuenta que el proceso industrial para la fabricación de cemento necesita de un alto aporte de energía, siendo la suma de los costes energéticos de combustible y energía eléctrica superiores al 30% de los costes de fabricación. Debido a esto es muy importante determinar la temperatura del proceso y el tiempo óptimo del crudo en el horno. De esta forma se estudian las características mineralógicas, la composición en calcio libre sin reaccionar, la microestructura y la morfología del clínker para identificar las fases teóricas diseñadas y el correcto proceso de clinkerización. Tal y como se ha indicado anteriormente en la sección "2.5. Producción de clínker de cemento. Proceso de enfriamiento rápido para estabilización de las fases polimórficas α'- y β-C_2S", las características del proceso de clinkerización siempre serán equivalentes, independientemente de la temperatura final, con las mismas ratios de incremento de temperatura por minuto, así como de mantenimiento a diferentes temperaturas. Igualmente, todos los clínkeres son producidos bajo el mismo procedimiento de enfriamiento rápido para intentar obtener las fases polimórficas α'- y β-C_2S y evitar la formación de la fase γ-C_2S, la cual no reacciona hidráulicamente. De este modo, se descartan todos los clínkeres que no cumplen con alguno de los estándares buscados para seleccionar los mejores candidatos y ajustar la temperatura final más adecuada para fabricar clínkeres de cemento de baja energía y, de esta forma, continuar con la investigación en profundidad de sus propiedades.

Para la caracterización de los clínkeres a diferentes temperaturas, las fases mineralógicas han sido identificadas por la técnica de difracción de rayos X en polvo (DRXP), el contenido en óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar mediante el método del etilenglicol,[227] el estudio de la microestructura y de las fases presentes mediante microscopía óptica de luz reflejada y, finalmente, el estudio de la morfología del clínker a diferentes temperaturas mediante microscopía electrónica de barrido, su análisis por energías dispersivas de rayos X (EDS) y la distribución de los elementos identificados mediante mapeo elemental por EDS. Indicar que la nomenclatura de los

clínkeres se determina añadiendo a la utilizada para los crudos la temperatura de clinkerización en grados Celsius (Tabla 51).

Tabla 51. Nomenclatura de los clínkeres fabricados para determinar la temperatura de clinkerización óptima.

Crudo	Temperatura de clinkerización (ºC)	Nomenclatura del clínker
WST_0_A	1.300	WST_0_A_1300
	1.330	WST_0_A_1330
	1.360	WST_0_A_1360
	1.390	WST_0_A_1390
CHM_2.5_A	1.360	CHM_2.5_A_1360
	1.390	CHM_2.5_A_1390
MRM_2.5_A	1.360	MRM_2.5_A_1360
	1.390	MRM_2.5_A_1390
MRM_5_A	1.390	MRM_5_A_1390
WST_0_SN	1.330	WST_0_SN_1330
	1.360	WST_0_SN_1360
	1.390	WST_0_SN_1390
	1.420	WST_0_SN_1420
WST_0_T	1.330	WST_0_T_1330
	1.360	WST_0_T_1360
	1.390	WST_0_T_1390
WST_50_T	1.330	WST_50_T_1330
	1.360	WST_50_T_1360
	1.390	WST_50_T_1390
WST_100	1.330	WST_100_1330
	1.345	WST_100_1345
	1.360	WST_100_1360
	1.390	WST_100_1390

3.3.1. Composición mineralógica (DRXP).

En los análisis mediante DRXP (Figura 156) de los clínkeres fabricados con caliza ANAYA (C_A) sin adición de subproductos industriales (WST_0_A) a 1.300 ºC y 1.330 ºC se puede observar un patrón común, siendo las fases mineralógicas identificadas alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), γ- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) y periclasa. Para los clínkeres WST_0_A fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC (Figura 156) se observa un patrón de DRXP común y las fases mineralógicas identificadas son alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) y periclasa (MgO). Se comprueba que las fases identificadas coinciden con las fases teóricas calculadas en el diseño de los crudos, si bien

se puede observar una mayor intensidad en el principal pico, que corresponde a la periclasa, debido a la gran composición de MgO del crudo diseñado. Estos resultados indican que la temperatura de clinkerización de los crudos WST_0_A debe ser superior a 1.330 ºC para prevenir la formación de γ- belita, la cual se puede observar en el pico característico a 29,5 º 2θ,[209] y desaparece para los clínkeres fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC. Debido a la identificación de la periclasa en todas las temperaturas ensayadas y a la proporción superior al 5% de MgO en el diseño del crudo, los clínkeres WST_0_A no superan las características necesarias a temperaturas inferiores a 1.390 ºC.

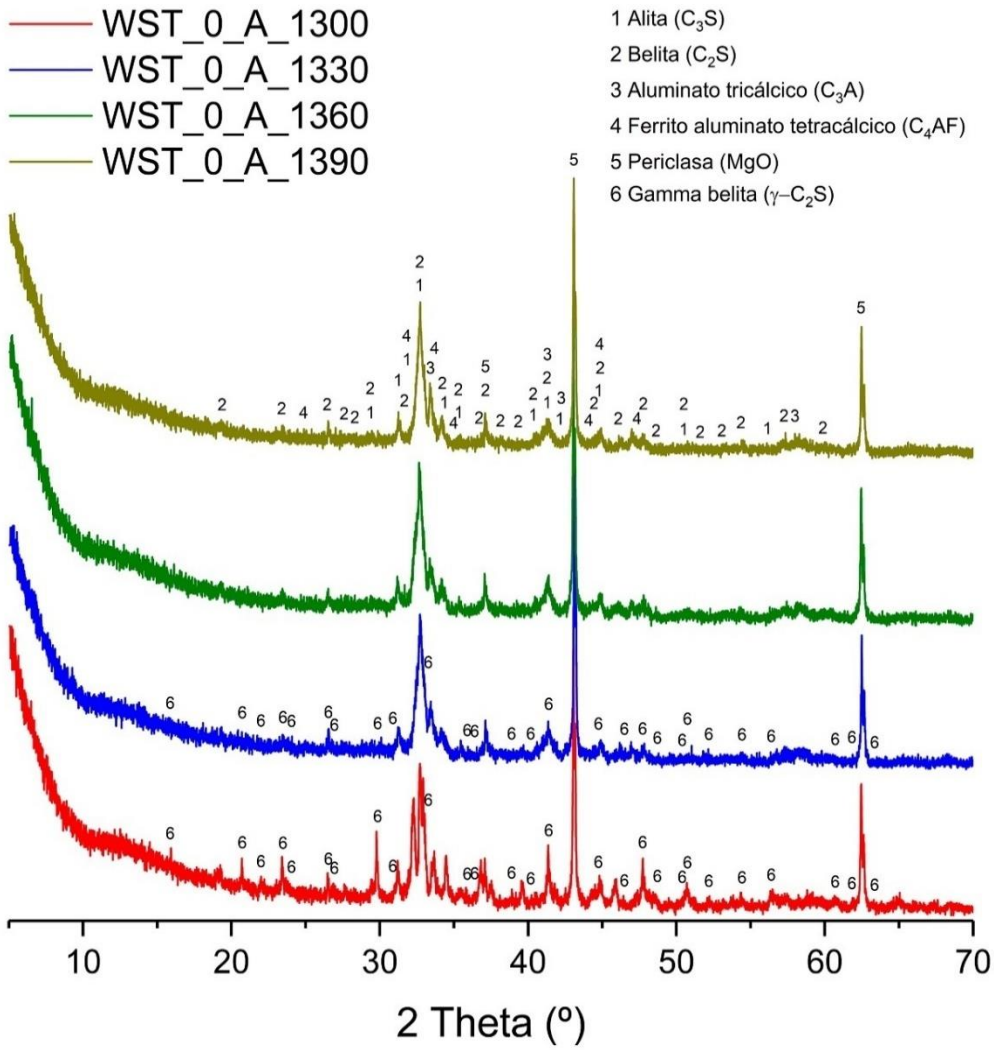


Figura 156. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_0_A a diferentes temperaturas de clinkerización.

En los análisis de DRXP de los clínkeres CHM_2.5_A y MRM_2.5_A fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC (Figura 157-158) se observa un patrón de DRXP común en todos, incluso comparándolo con los patrones de DRXP para esas temperaturas de clinkerización del crudo WST_0_A. Las fases mineralógicas identificadas son alita (C_3S),

α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) y periclasa. Se ha clinkerizado directamente a temperaturas superiores a 1.330 ºC en los crudos CHM_2.5_A y MRM_2.5_A, ya que tras analizar los resultados del crudo WST_0_A a esas temperaturas, se observa la presencia de γ- belita y dicho resultado es repetitivo, si bien la razón principal de la clinkerización es la necesidad de observar la presencia de periclasa, la cual descarta la utilización futura de estos clínkeres. Tal y como se ha indicado, en los dos tipos de crudos con subproductos industriales al 2,5% podemos identificar la periclasa, la cual es producto del tipo de caliza utilizada. Por tanto, al igual que ocurre con los clínkeres WST_0_A, debido a la identificación de periclasa en las temperaturas ensayadas y a la proporción superior al 5% de MgO en el diseño de los crudos, los clínkeres CHM_2.5_A y MRM_2.5_A no superan las características necesarias a temperaturas inferiores a 1.390 ºC.

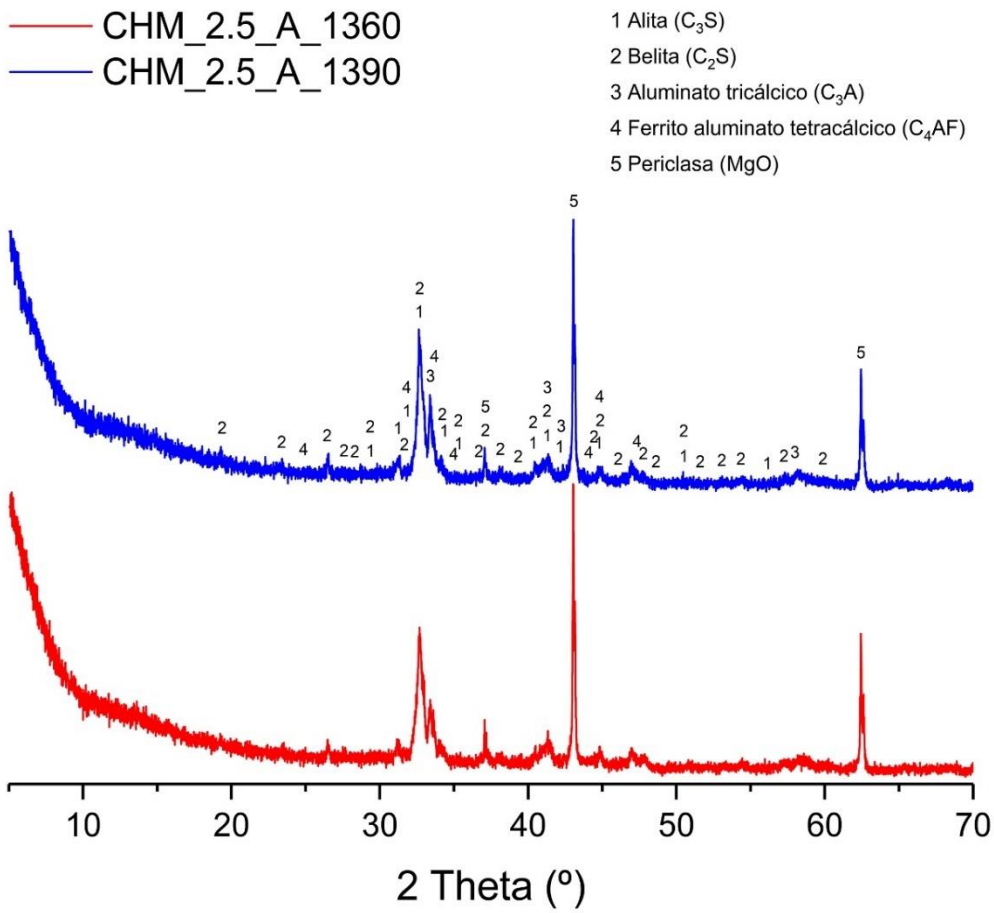


Figura 157. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres CHM_2.5_A a diferentes temperaturas de clinkerización.

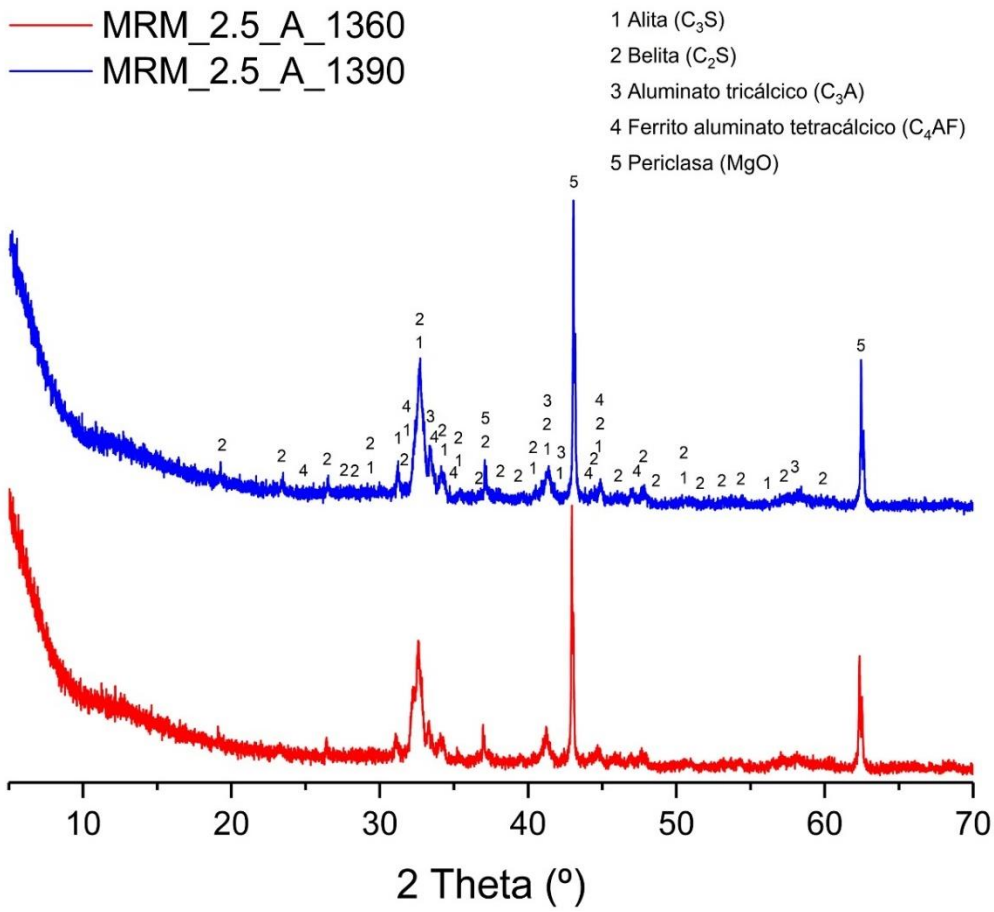


Figura 158. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres MRM_2.5_A a diferentes temperaturas de clinkerización.

Tras analizar los clínkeres CHM_2.5_A y MRM_2.5_A a temperaturas de 1.390 ºC y comprobar que la periclasa, originada por la composición de la muestra de caliza que contiene dolomita utilizada en los crudos ANAYA, se puede identificar en ambos casos, se fabrica el clínker MRM_5_A a la temperatura de 1.390 ºC. Se realiza así para comprobar si la mayor sustitución de C_A en la composición del crudo por el subproducto MRM evita su presencia en el clínker final. En caso de que no exista periclasa en el clínker se procede a ajustar la temperatura realizando el proceso a temperaturas inferiores.

En el análisis de DRXP del clínker MRM_5_A a una temperatura de 1.390 ºC (Figura 159) se observa un patrón de DRXP similar a los anteriores WST_0_A, CHM_2.5_A y MRM_2.5_A para la misma temperatura, si bien el pico principal de la periclasa posee menor intensidad. Las fases mineralógicas identificadas son alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) y periclasa. Debido a que en el clínker con crudo MRM_5_A, estudiado a 1.390 ºC, se mantiene la presencia de periclasa y que en el diseño de los restantes crudos (CHM_5_A, CHM_10_A, MRM_10_A, PVL_2.5_A y PVL_5_A), con C_A en su composición, los

valores de MgO son similares, con valores superiores al 20% en todos ellos (Tabla 34-35), se descartan todos estos crudos para el proceso de estudio de la temperatura óptima de clinkerización al no superar las características necesarias a temperaturas inferiores a 1.390 ºC.

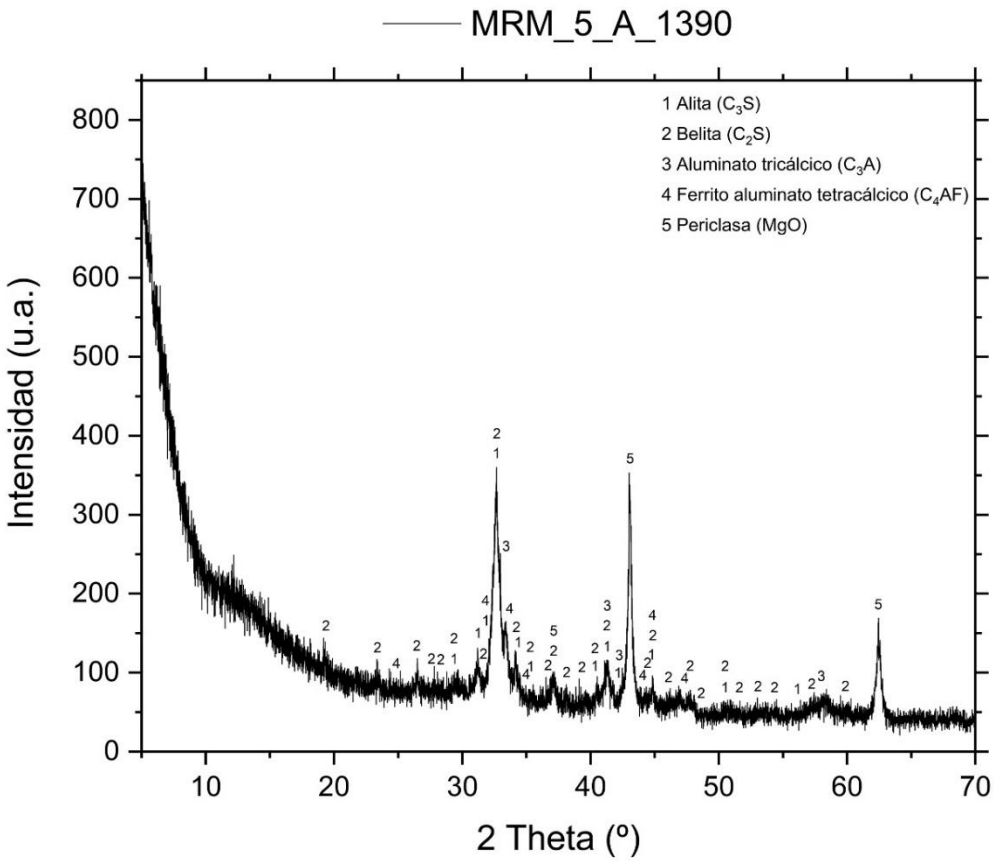


Figura 159. Difractograma de rayos-X del clínker MRM_5_A_1390.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las fases cristalinas identificadas en los patrones de DRXP de los clínkeres fabricados a 1.300 ºC a partir de los crudos anteriores, en los cuales se identifica la presencia de γ- belita (C_2S), en los siguientes clínkeres a estudiar se elimina dicha temperatura. En los clínkeres realizados a 1.330 ºC también se puede identificar, pero con una menor intensidad de los picos, por lo que esta temperatura no se descarta por la posible variación en función de la composición del crudo y de las características del enfriamiento del clínker.

En los análisis de DRXP (Figura 160) de los clínkeres fabricados con caliza SANTO NICASIO 1 (C_SN_1), sin adición de subproductos industriales, (WST_0_SN) a 1.330 ºC, 1.360 ºC y 1.390 ºC, se puede observar un patrón común, siendo las fases mineralógicas identificadas alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF), periclasa y calcio libre sin reaccionar. Debido a la

identificación del calcio libre sin reaccionar para estas temperaturas estudiadas hasta 1.390 ºC, según el patrón de DRXP, lo cual indica que su porcentaje en la composición es elevado, y a que el porcentaje de MgO en el crudo se encuentra cerca del límite del 5%,[20] con valores cercanos al 6% (Tabla 40), se procede a realizar otro estudio del proceso de clinkerización a una temperatura superior, fijada en 1.420 ºC, para comprobar si se mantiene la presencia de calcio libre o sin embargo reacciona para formar silicatos a más alta temperatura, principalmente en el proceso de formación de la alita (C_3S). De esta forma, en el análisis de DRXP (Figura 160) del clínker WST_0_SN_1420, las fases mineralógicas identificadas son alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF), periclasa y calcio libre sin reaccionar, al igual que en las temperaturas inferiores. Tal y como sucede con los crudos fabricados con C_A, en la composición diseñada para los crudos WST_0_SN, CHM_5_SN, CHM_10_SN, MRM_5_SN y MRM_10_SN, el porcentaje de MgO es similar (Tabla 40). Este valor deriva de la composición de la C_SN_1, por lo que todos los clínkeres fabricados a temperaturas inferiores a 1.420 ºC para dichas composiciones no superan las características necesarias, independientemente del porcentaje de C_SN_1 sustituido por subproductos industriales.

Los análisis de DRXP de los clínkeres fabricados con caliza TITAN (C_T) sin adición de subproductos industriales (WST_0_T) se muestran en la Figura 161. En el estudio por DRXP del clínker fabricado a 1.330 ºC se pueden identificar las fases mineralógicas alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), γ- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF). Para los clínkeres de la misma composición fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC (Figura 161) se observa un patrón de DRXP común. Las fases mineralógicas identificadas son alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF), no formándose a estas temperaturas la fase γ- belita (C_2S). En este caso se comprueba que el sistema de enfriamiento rápido para el clínker fabricado a 1.330 ºC no evita la formación de γ- belita (C_2S), la cual se puede observar en el pico característico a 29,5 º 2θ,[209] por lo que la temperatura de clinkerización debe ser superior. En este caso, a diferencia de los clínkeres estudiados con presencia en su composición de C_A y C_SN_1, no se identifica en el patrón de DRXP la presencia de periclasa en ninguna de las temperaturas, lo cual corrobora el porcentaje mínimo de MgO en el crudo diseñado (Tabla 44). Debido a la

identificación de γ- belita (C_2S) en la temperatura de 1.330 ºC, se descarta dicha temperatura de clinkerización para el crudo WST_0_T.

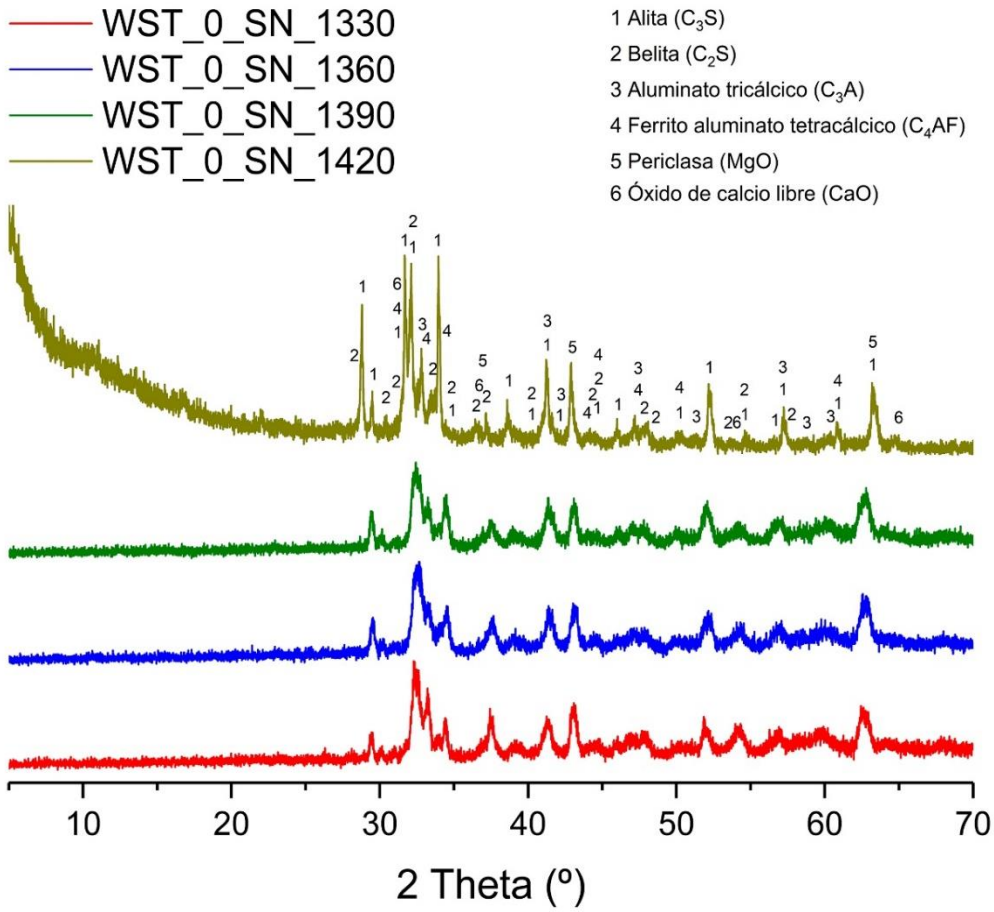


Figura 160. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_0_SN a diferentes temperaturas de clinkerización.

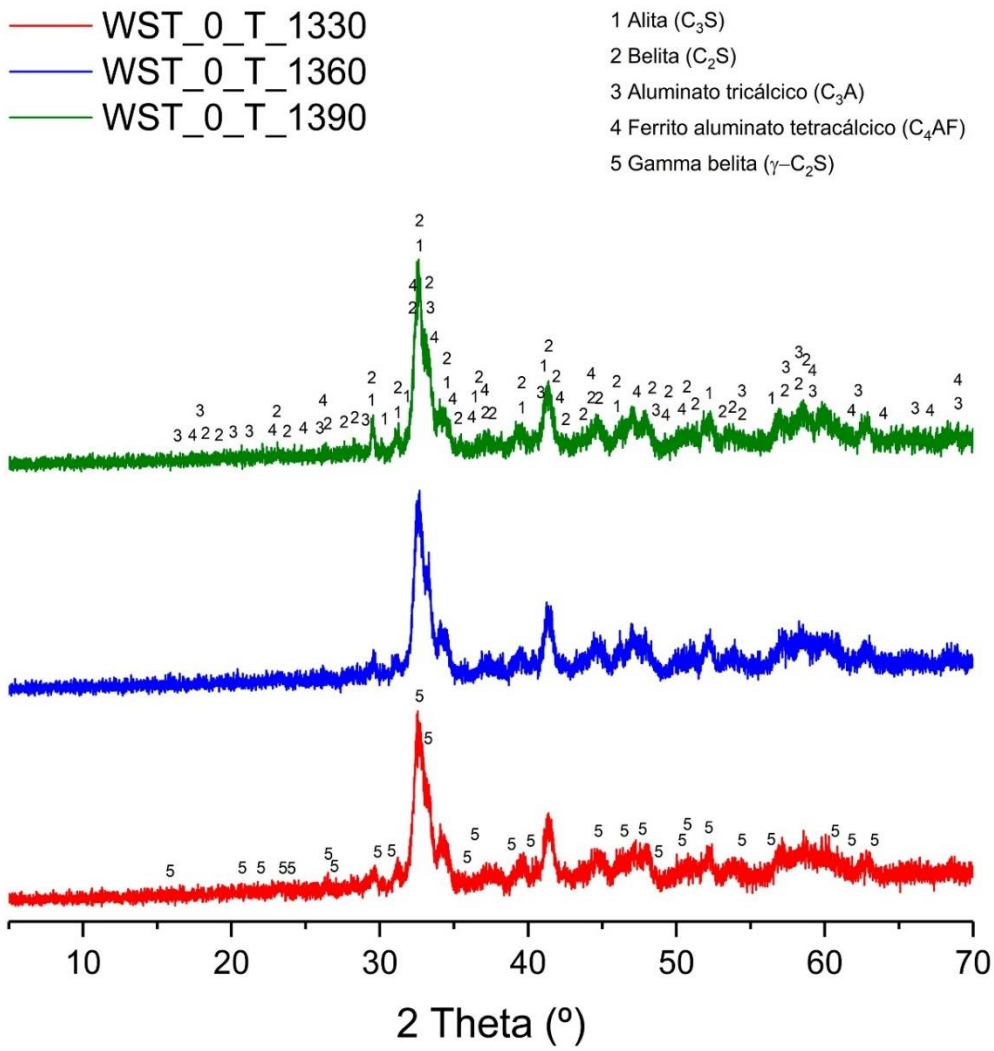


Figura 161. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_0_T a diferentes temperaturas de clinkerización.

Los análisis de DRXP de los clínkeres fabricados a partir de caliza TITAN (C_T) con adición al 50% de subproductos industriales (WST_50_T) se muestran en la Figura 162. Para el análisis de DRXP del clínker fabricado a 1.330 ºC se pueden identificar las fases mineralógicas alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), γ- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF). Para los clínkeres de la misma composición fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC (Figura 162) se observa un patrón de DRXP común y las fases mineralógicas identificadas son alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF). Al igual que para el clínker WST_0_T_1330, se comprueba que el sistema de enfriamiento rápido no evita la formación de γ- belita (C_2S) a esta temperatura, asociada al pico característico a 29,5 º 2θ,[209] por lo que la temperatura de clinkerización debe ser superior. Para los clínkeres fabricados con el crudo WST_50_T se comprueba que no se identifica la presencia de periclasa, como ya ocurre en los clínkeres fabricados con el crudo WST_0_T. Se

corrobora de nuevo que la presencia de las calizas C_A y C_SN_1 son las que mayor incidencia tienen en la composición de periclasa en el clínker, independientemente de la cantidad de subproductos industriales añadidos. Debido a la identificación de γ- belita (C_2S) a la temperatura de 1.330 ºC, se descarta dicha temperatura de clinkerización para el crudo WST_50_T.

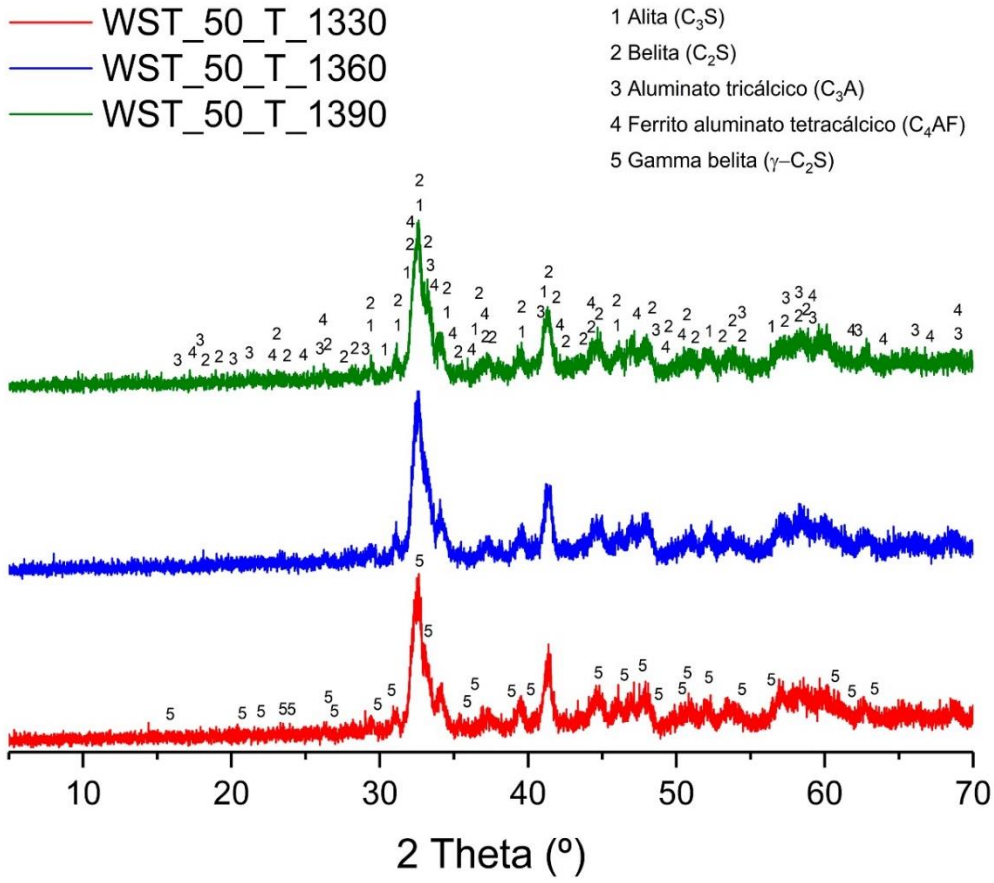


Figura 162. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_50_T a diferentes temperaturas de clinkerización.

Los análisis de DRXP de los clínkeres fabricados solo con subproductos industriales (WST_100) se muestran en la Figura 163. En el análisis de DRXP del clínker fabricado a 1.330 ºC se pueden identificar las fases mineralógicas alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), γ- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF). Para los clínkeres de la misma composición fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC (Figura 163) se observa un patrón de DRXP común y las fases mineralógicas identificadas son alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF). En este caso, se realiza una nueva clinkerización a una temperatura intermedia de 1.345 ºC para estudiar la evolución de la composición en las fases identificadas por DRXP entre la temperatura que contiene γ- belita (C_2S) y la más

próxima que no la contiene. De esta forma, para el clínker de la misma composición fabricado a 1.345 ºC (Figura 163) se observa un patrón de DRXP común al de las temperaturas 1.360 ºC y 1.390 ºC, identificando las fases mineralógicas alita (C_3S), α'- y β- belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF). Este resultado indica que el ajuste de la temperatura óptima de clinkerización para evitar la presencia de γ- belita (C_2S) es muy fino, el cual se produce en un rango de temperaturas inferiores a los 15 ºC, teniendo cualquier problema en el proceso de enfriamiento o de clinkerización una incidencia manifiesta. Esto puede ocasionar la fabricación de un clínker de cemento con peores propiedades hidráulicas por la presencia de γ- belita (C_2S). Debido a la identificación de γ- belita (C_2S) en la temperatura de 1.330 ºC, se descarta dicha temperatura de clinkerización para el crudo WST_100.

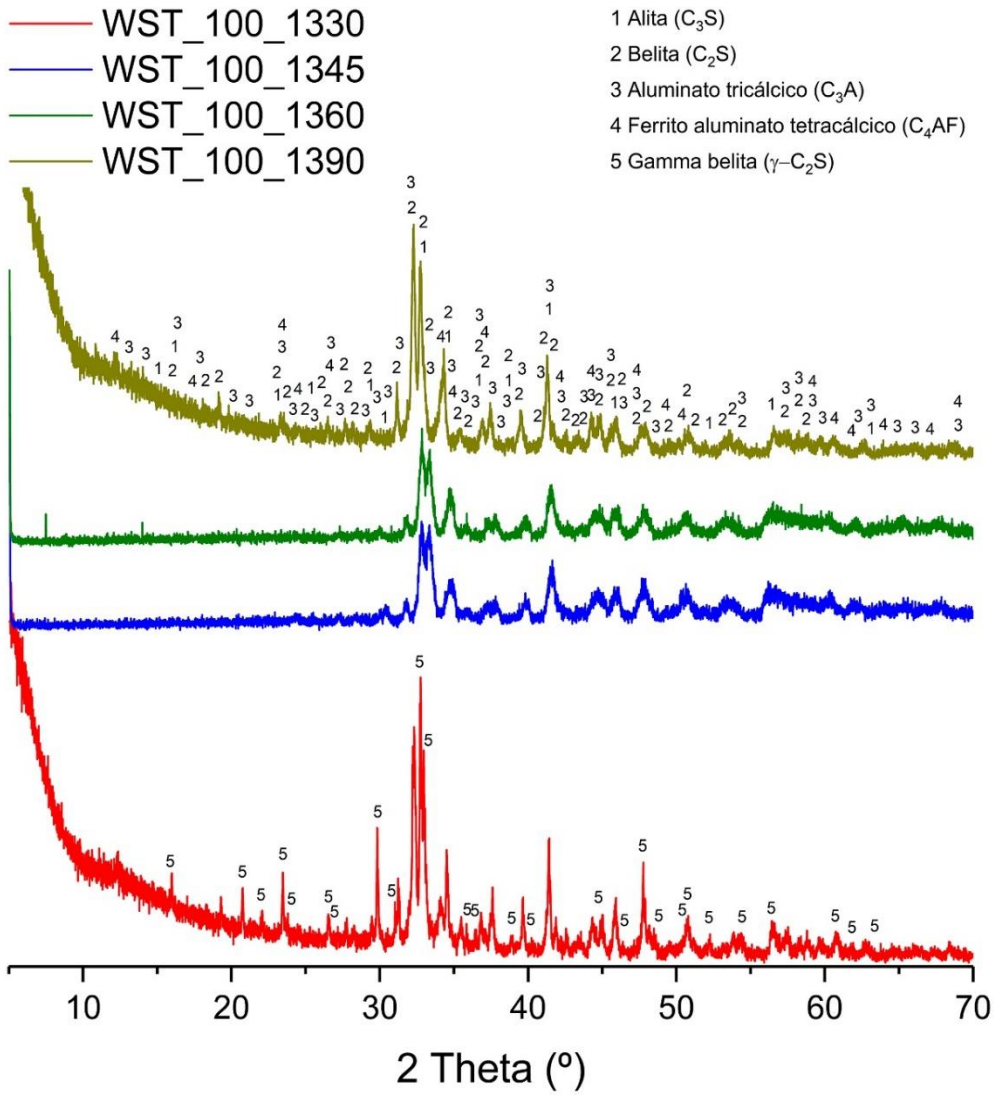


Figura 163. Difractograma de rayos-X comparativo de los clínkeres WST_100 a diferentes temperaturas de clinkerización.

3.3.2. Determinación del porcentaje de óxido de calcio libre.

El análisis del porcentaje de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar, determinado por el método del etilenglicol,[227] en los clínkeres realizados a las diferentes temperaturas analizadas anteriormente muestra dos grupos de resultados muy diferenciados (Figura 164). En el caso de los clínkeres WST_0_A, el resultado para 1.300 ºC es del 0,17 ± 0,01%, para 1.330 ºC es del 0,12 ± 0,02%, para 1.360 ºC es del 0,13 ± 0,01% y para 1.390 ºC es del 0,07 ± 0,01%. Para los clínkeres CHM_2.5_A, el resultado para 1.360 ºC es del 0,14 ± 0,02% y para 1.390 ºC es del 0,07 ± 0,01%. Para los clínkeres MRM_2.5_A, el resultado para 1.360 ºC es del 0,07 ± 0,01% y para 1.390 ºC es del 0,06 ± 0,01%. Para el clínker MRM_5_A fabricado a 1.390 ºC el resultado es del 0,05 ± 0,01%. Los resultados dados en porcentajes en peso indican que para todos los clínkeres fabricados a diferentes temperaturas de los crudos con caliza ANAYA (C_A), los valores de óxido de calcio libre sin reaccionar son muy bajos, o, en otras palabras, el óxido de calcio sin reaccionar, lo que indica que prácticamente a efectos prácticos, el proceso de clinkerización ha terminado o se encuentra muy próximo a serlo.

Para los clínkeres fabricados con caliza SANTO NICASIO 1 (C_SN_1), el resultado para WST_0_SN_1330 es del 5,12 ± 0,09%, para WST_0_SN_1360 es del 4,38 ± 0,07%, para WST_0_SN_1390 es del 2,98 ± 0,07% y para WST_0_SN_1420 es del 1,93 ± 0,03%. Si se comparan los resultados de los clínkeres WST_0_SN con los resultados de los clínkeres WST_0_A para la misma temperatura, se comprueba cómo para las mezclas fabricadas con C_SN_1 los valores de óxido de calcio libre, sin reaccionar, son muy superiores, lo cual no es recomendable ya que el exceso de óxido de calcio libre sin reaccionar produce efectos, como son expansión de volumen, mayor tiempo de fraguado o menores resistencias. Esto indica que el proceso de clinkerización no ha terminado a las temperaturas seleccionadas y que, por tanto, se necesitan temperaturas superiores de clinkerización para finalizar el proceso correctamente. Este dato se corrobora al analizar los clínkeres WST_0_SN y observar cómo a medida que se eleva la temperatura, el porcentaje de calcio libre sin reaccionar disminuye. De esta forma se comprueba cómo con este tipo de caliza no es posible fabricar clínker de cemento de baja energía con las fases y proporciones calculadas del cemento. Finalmente, los datos obtenidos corroboran el estudio por DRXP de los clínkeres WST_0_SN, en el cual se

identifica la fase mineralógica óxido de calcio libre para todas las temperaturas estudiadas (Figura 160), lo cual ya indica que el valor es elevado.

Para los clínkeres fabricados con caliza TITAN (C_T), concretamente para los clínkeres sin subproductos industriales, el resultado para WST_0_T_1330 es del 0,61 ± 0,02%, WST_0_T_1360 es del 0,25 ± 0,01% y para WST_0_T_1390 es del 0,16 ± 0,01%. Se puede comprobar cómo en todos los casos el porcentaje de óxido de calcio libre sin reaccionar es inferior al 1%, lo que indica que el proceso de clinkerización prácticamente ha terminado o se encuentra muy próximo a hacerlo, si bien se puede diferenciar un incremento significativo al comparar las temperaturas 1.330 ºC y 1.360 ºC.

Para los clínkeres fabricados con C_T y subproductos industriales al 50% (WST_50_T), el resultado para WST_50_T_1330 es del 0,18 ± 0,01%, para WST_50_T_1360 es del 0,11 ± 0,01% y para WST_50_T_1390 es del 0,18 ± 0,01%. Se comprueba que todos los resultados son similares e inferiores al 1%, que se utiliza como valor límite, lo que indica que el proceso de clinkerización prácticamente ha terminado o se encuentra muy próximo a hacerlo. Por tanto, en este caso el resultado del análisis del óxido de calcio libre no es determinante para elegir la temperatura de clinkerización óptima, si bien el clínker que posee menor cantidad es el fabricado a 1.360 ºC.

Para los clínkeres fabricados solo con subproductos industriales (WST_100), el resultado para WST_100_1330 es del 0,40 ± 0,01%, para WST_100_1345 es del 0,45 ± 0,01%, para WST_100_1360 es del 0,28 ± 0,01% y para WST_100_1390 es del 0,33 ± 0,01%. Todos los valores son muy parecidos, con valores inferiores al 1%, lo que indica que el proceso de clinkerización prácticamente ha terminado o se encuentra muy próximo a hacerlo en este tipo de clínker. En este caso, aunque todos los valores son muy parecidos, se puede resaltar que el menor porcentaje de óxido de calcio libre se observa en el clínker fabricado a 1.360 ºC.

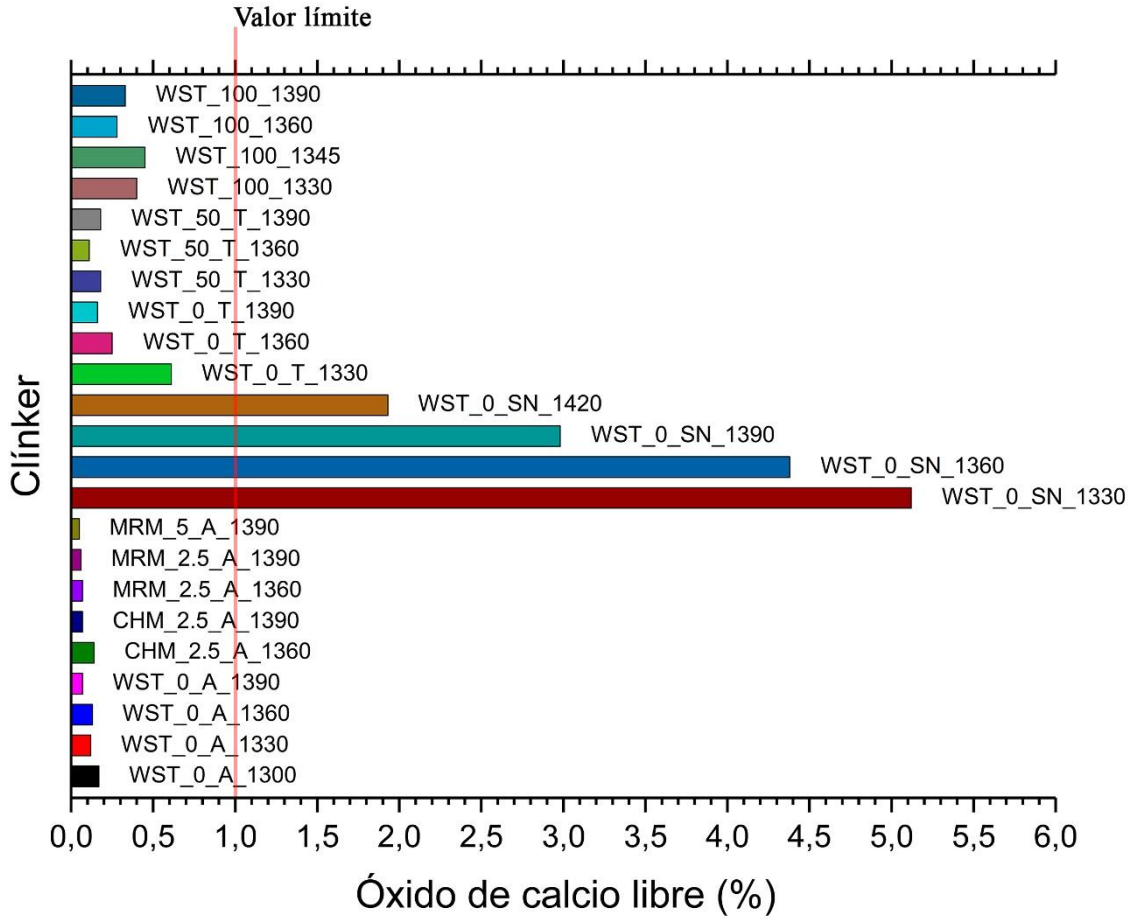


Figura 164. Gráfico comparativo del % de óxido de calcio libre (sin reaccionar) en los clínkeres fabricados a diferentes temperaturas.

3.3.3. Microscopía óptica de luz reflejada.

Para el estudio del desarrollo de la microestructura y de las fases presentes en el clínker fabricado a diferentes temperaturas de clinkerización se realiza una observación microscópica a secciones de clínker pulidas y atacadas con nital (2%).[5] Con esta técnica se pueden identificar directamente las fases de los cuatro componentes principales del clínker.[24] Teniendo en cuenta los resultados anteriores de DRXP y de porcentaje de cal libre sin reaccionar, los clínkeres analizados mediante microscopía óptica de luz reflejada son, para los fabricados con C_A: WST_0_A_1390, CHM_2.5_A_1390 y MRM_2.5_A_1390; para los fabricados con C_SN: WST_0_SN_1390; para los fabricados con C_T: WST_0_T_1330, WST_0_T_1360 y WST_0_T_1390; para los fabricados con C_T y subproductos industriales: WST_50_T_1330, WST_50_T_1360 y WST_50_T_1390; y para los fabricados solo con subproductos industriales: WST_100_1345, WST_100_1360 y WST_100_1390. De esta forma se observan

clínkeres con una misma temperatura de clinkerización de 1.390 ºC para las muestras con C_A y C_SN, aunque por resultados anteriores se dan por descartados, al no cumplir con las características necesarias de fases cristalinas identificadas y porcentaje de cal libre. Se analizan de forma más detallada los clínkeres fabricados con C_T y subproductos industriales, los cuales sí superan los ensayos anteriores. En el caso del clínker WST_100_1330 no se realiza el ensayo debido a que esta muestra no tiene la consistencia suficiente después del proceso de enfriamiento rápido como para poder embutir y pulir la sección necesaria. En este caso se puede comprobar cómo según el ensayo de DRXP la muestra posee γ- belita (C_2S) y, por tanto, queda descartada de la selección final.

En las diferentes figuras se observan una serie de círculos de colores que ayudan a identificar y a hacer énfasis en algunas características del clínker, los cuales corresponden a las características siguientes: alita (C_3S) (círculo azul), belita (C_2S) (círculo rojo), porosidad (círculo rosa), cal libre sin reaccionar (círculo verde) y periclasa (círculo amarillo).

La microestructura del clínker WST_0_A_1390 se muestra en la Figura 165. En la Figura 165.a, realizada a 100X, se observan de forma general cristales redondeados e irregulares de belita multicolor de diferente tamaño, lo cual también se presenta más detalladamente en la Figura 165.b, realizada a 200X, además de la fase intersticial formada por aluminato tricálcico (C_3A) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF) y porosidad de diferente tamaño. Hay que tener en cuenta que la distribución de la porosidad depende de la temperatura de cocción, de la composición del clínker, del tamaño de partícula y de su distribución en el crudo y del tipo de horno utilizado.[5,289] En la parte izquierda de la Figura 165.a se puede apreciar la resina de embutición del clínker y las marcas del proceso de pulido.

En la Figura 165.c, realizada a 200X, se distingue una zona de la sección pulida con cristales de belita de forma irregular y color marrón, situados principalmente alrededor de los poros, y cristales de alita con forma irregular y color azul, de pequeño tamaño y con algunas zonas de corrosión, además de una mayor proporción de fase intersticial.

En la Figura 165.d, realizada a 500X, se observan cristales multicolor de fase belítica, además de cristales irregulares de belita de color marrón y cristales desde anhédricos a subhédricos de alita de color azul. En esta figura se puede apreciar una

mayor masificación de los cristales de belita multicolor, observándose más claramente la fase intersticial entre los granos de belita marrón y de alita. Es importante mencionar que, tal y como se ha indicado anteriormente, la fase intersticial o fase líquida está compuesta principalmente por las fases de ferrita y de aluminato, las cuales no ocurren individualmente por las dificultades impuestas por su textura microcristalina, aunque se conoce su composición en función de los resultados derivados del cálculo mediante las Ecuaciones de Bogue.[5]

En la Figura 165.e, realizada a 500X, se observan principalmente cristales de belita de forma redondeada e irregular y de color marrón, así como cristales incoloros de periclasa de diferentes tamaños además de inclusiones de cal libre sin reaccionar.

En la Figura 165.f, realizada a 1.000X, se distingue más claramente la masificación de los cristales de belita multicolor con estructura de láminas (lamelas) multidireccionales, características de la belita, así como cristales de belita marrón, pequeños cristales de belita recristalizados de la fase líquida y cristales de alita con contornos poligonales de color azul. Una explicación para la diferencia de tamaño observada entre los cristales de belita y de alita, siendo los de belita de mayor tamaño, se puede deber a una lenta cristalización por debajo de la temperatura de formación de la alita.[290]

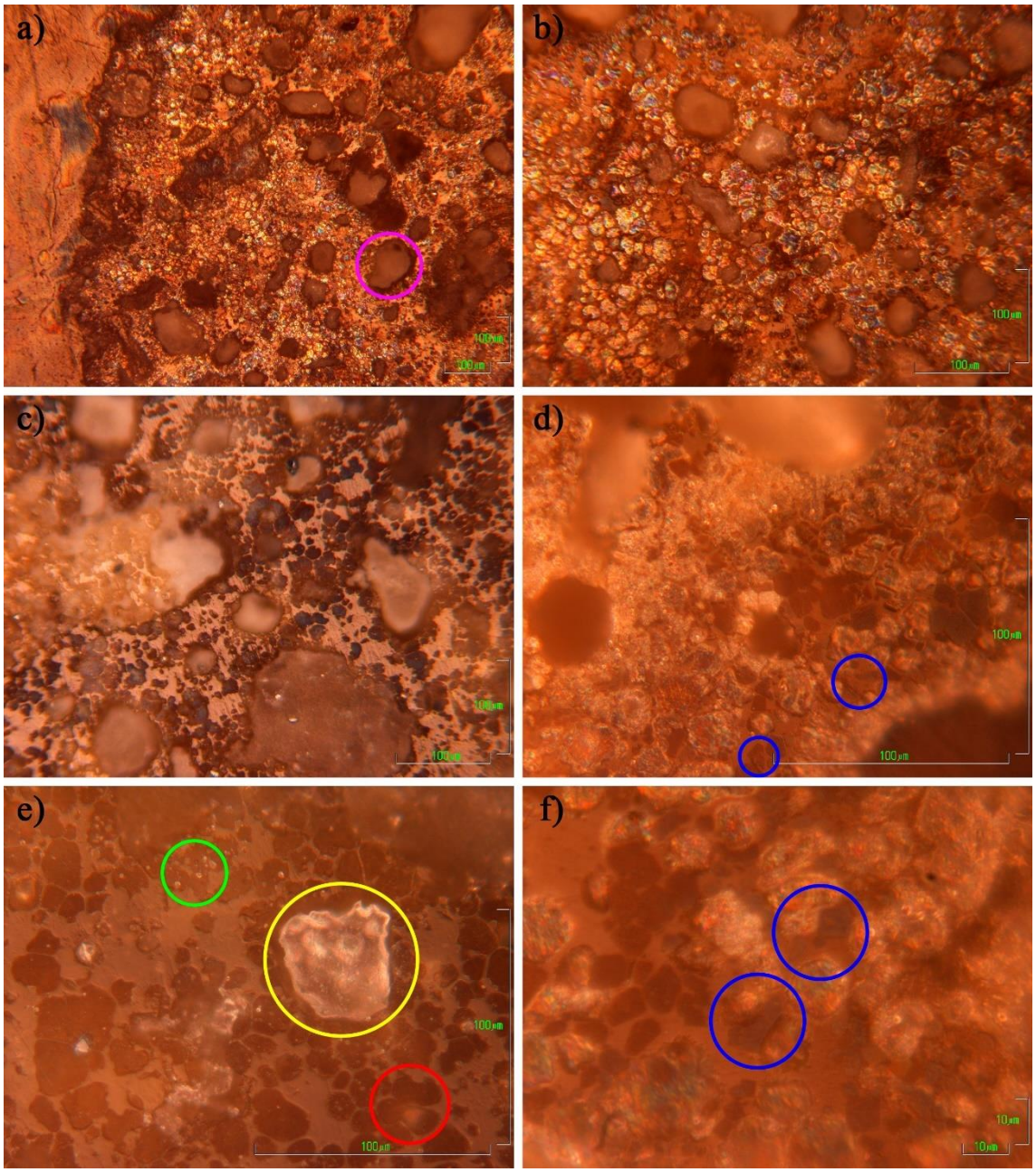


Figura 165. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_A_1390 a: a) 100X, b) 200X, c) 200X, d) 500X, e) 500X y f) 1.000X.

La microestructura del clínker CHM_2.5_A_1390 se muestra en la Figura 166. En la Figura 166.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados e irregulares de color marrón, así como cristales de alita subhédricos a euhédricos, con bordes corroídos y redondeados en algunos casos, de diferente tamaño, de color azul. El contorno redondeado de algunos de los cristales de alita se puede deber a la fase del proceso de transformación de la belita en alita, conservando aún los contornos redondeados primitivos de la belita.

En la Figura 166.b, realizada a 500X, se observan cristales de belita de forma irregular y de color marrón, así como cristales de alita anhédricos a subhédricos de diferente tamaño y de color azul. De forma general en la Figura 166, se aprecia un clínker poroso con una elevada proporción de fase intersticial (C_3A + C_4AF), equiparable a la observada en las Figura 165.c y 165.e del clínker WST_0_A_1390, así como pequeños cristales de periclasa e inclusiones de cal libre.

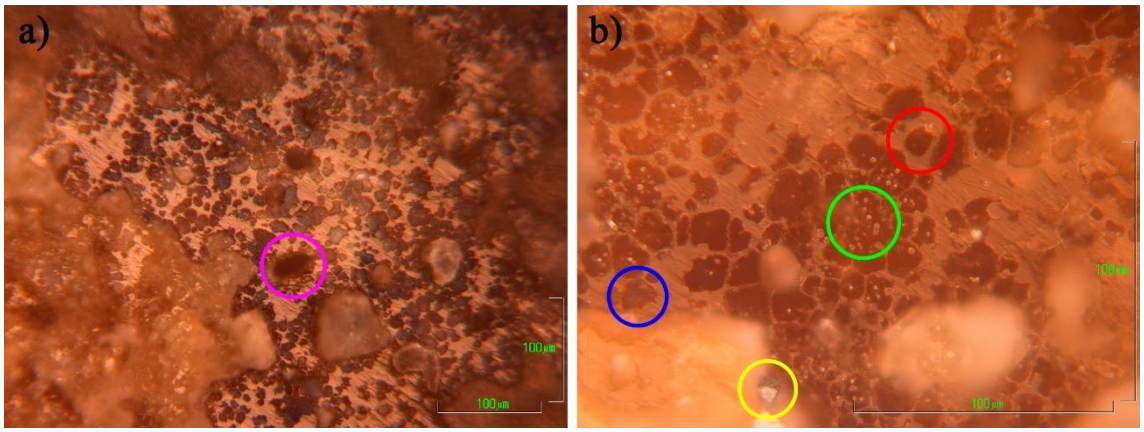


Figura 166. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker CHM_2.5_A_1390 a: a) 200X y b) 500X.

La microestructura del clínker MRM_2.5_A_1390 se muestra en la Figura 167. En la Figura 167.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita irregulares de color amarillento y marrón, así como cristales de alita subhédricos a anhédricos de diferente tamaño y de color azul pálido.

En la Figura 167.b, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita de forma irregular, de pequeño tamaño y de color amarillento y marrón, así como cristales de alita subhédricos a anhédricos de diferente tamaño y de color azul pálido.

En la Figura 167.c, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados e irregulares, con láminas (lamelas) multidireccionales, y de color marrón.

En la Figura 167.d, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados e irregulares de pequeño tamaño y de color marrón, así como cristales de alita subhédricos, de diferente tamaño, de color azul y con inclusiones de cal libre y microfisuras.

De forma general en la Figura 167, se aprecia un clínker con una porosidad y una proporción de fase intersticial (C_3A + C_4AF), equiparable a la observada en el clínker

CHM_2.5_A_1390, así como pequeñas inclusiones de cal libre en los cristales de silicatos y pequeños cristales de periclasa.

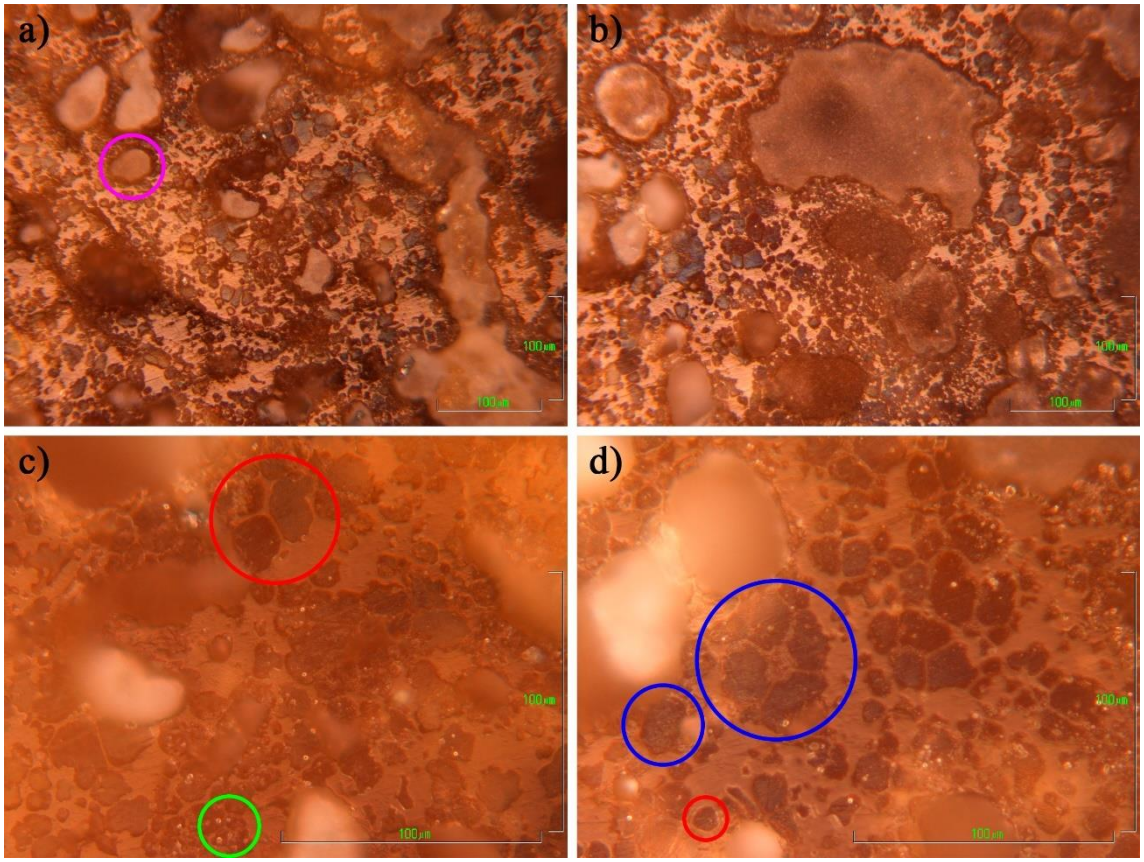


Figura 167. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker MRM_2.5_A_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 500X y d) 500X.

La microestructura del clínker WST_0_SN_1390 se muestra en la Figura 168. En la Figura 168.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados e irregulares de color marrón con inclusiones, así como cristales de alita subhédricos a anhédricos de color azul.

En la Figura 168.b, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita de forma redondeada e irregular, de color marrón y con inclusiones.

En la Figura 168.c, realizada a 1.000X, se observan cristales de belita de color marrón con láminas (lamelas) multidireccionales e inclusiones, situados de forma compacta alrededor de los poros, los cuales posiblemente sean el lugar de antiguos cristales de cuarzo. Los cristales de belita pueden formar grupos en los lugares ocupados por granos de cuarzo, pudiendo observarse en su centro el típico agujero. En el grano de cuarzo inicialmente se forma una cáscara de pequeños cristales de belita, los cuales van creciendo conforme se madura el clínker. Dentro de la cáscara de belita, la wollastonita

($CaSiO_3$) cristaliza y forma un eutéctico con la cristobalita, procedente de la transformación polimórfica del cuarzo, produciendo que el líquido fluya hacia fuera de la cáscara. Dependiendo de la tasa de difusión del CaO, se puede formar belita dentro de la cáscara o agujero, aunque también puede ser rellenado por material intersticial.[283]

En la Figura 168.d, realizada a 1.000X, se distinguen cristales de belita redondeados e irregulares de hasta 25 micras, con láminas (lamelas) multidireccionales, inclusiones y los bordes con signos de corrosión.

De forma general en la Figura 168, se observa un clínker con una porosidad inferior y una proporción de fase intersticial ($C_3A + C_4AF$) equiparable a la observada en los clínkeres realizados con caliza C_A (WST_0_A_1390, CHM_2.5_A_1390 y MRM_2.5_A_1390). Igualmente se observan cristales de periclasa, pero en menor porcentaje a lo largo de toda la sección pulida estudiada si se compara con los clínkeres de C_A.

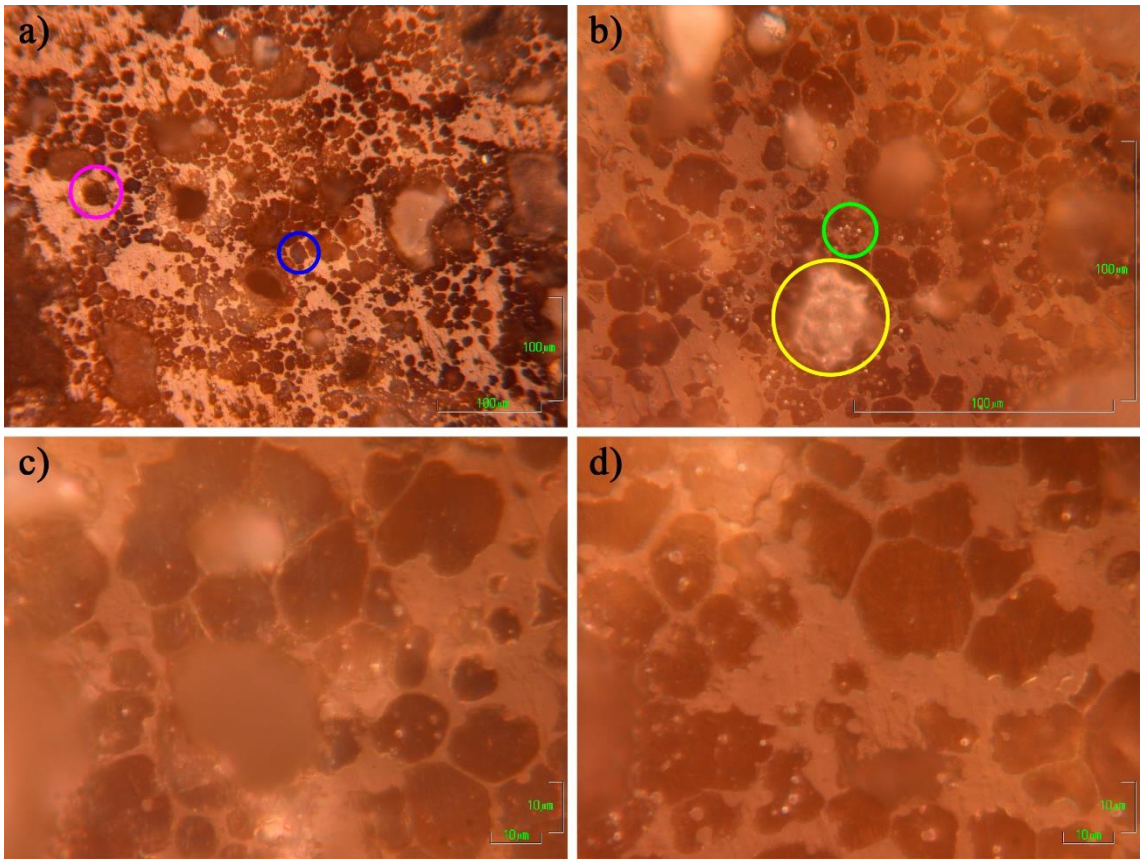


Figura 168. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_SN_1390 a: a) 200X, b) 500X, c) 1.000X y d) 1.000X.

En la Figura 169 se realiza una comparativa a 50X de los clínkeres WST_0_T, fabricados con caliza TITAN (C_T) y sin subproductos industriales, para las diferentes

temperaturas de clinkerización (1.330 ºC, 1.360 ºC y 1.390 ºC). De forma general, aunque en las siguientes figuras se entrará en detalle para cada uno de los clínkeres, se observan unas porosidades equivalentes, aunque en el clínker WST_0_T_1390 se identifica un mayor porcentaje de poros de tamaño inferior a 50 micras. A medida que la temperatura de clinkerización aumenta para esta composición, se identifican más fácilmente los bordes de los cristales de silicatos, al igual que se comprueba cómo evoluciona el color de los mismos. En este caso, para las imágenes obtenidas a 50X, en el clínker WST_0_T_1330 (Figura 169.a) se observan cristales masificados de silicatos, principalmente de color marrón y amarillento que posiblemente corresponden a la fase belita, con núcleos azulados en algunos de ellos. Además, se aprecian zonas con cristales más claros y mayor proporción de fase intersticial (C_3A + C_4AF), que posiblemente corresponden a cristales de alita. En el clínker WST_0_T_1360 (Figura 169.b) se observan cristales de mayor tamaño de color azul intenso y amarillento, algunos de ellos con núcleos de color marrón. Se distinguen cristales de alita de mayor tamaño repartidos por toda la muestra, así como una menor proporción de fase intersticial (C_3A + C_4AF). En el clínker WST_0_T_1390 (Figura 169.c) se observan cristales definidos de color amarillento, posiblemente de belita, y cristales azulados, posiblemente de alita. La fase intersticial es equivalente a la del clínker WST_0_T_1360. De forma general no se observan para esta magnitud cristales de periclasa o inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar, si bien estas características del clínker se comprueban a mayor aumento para cada uno de ellos.

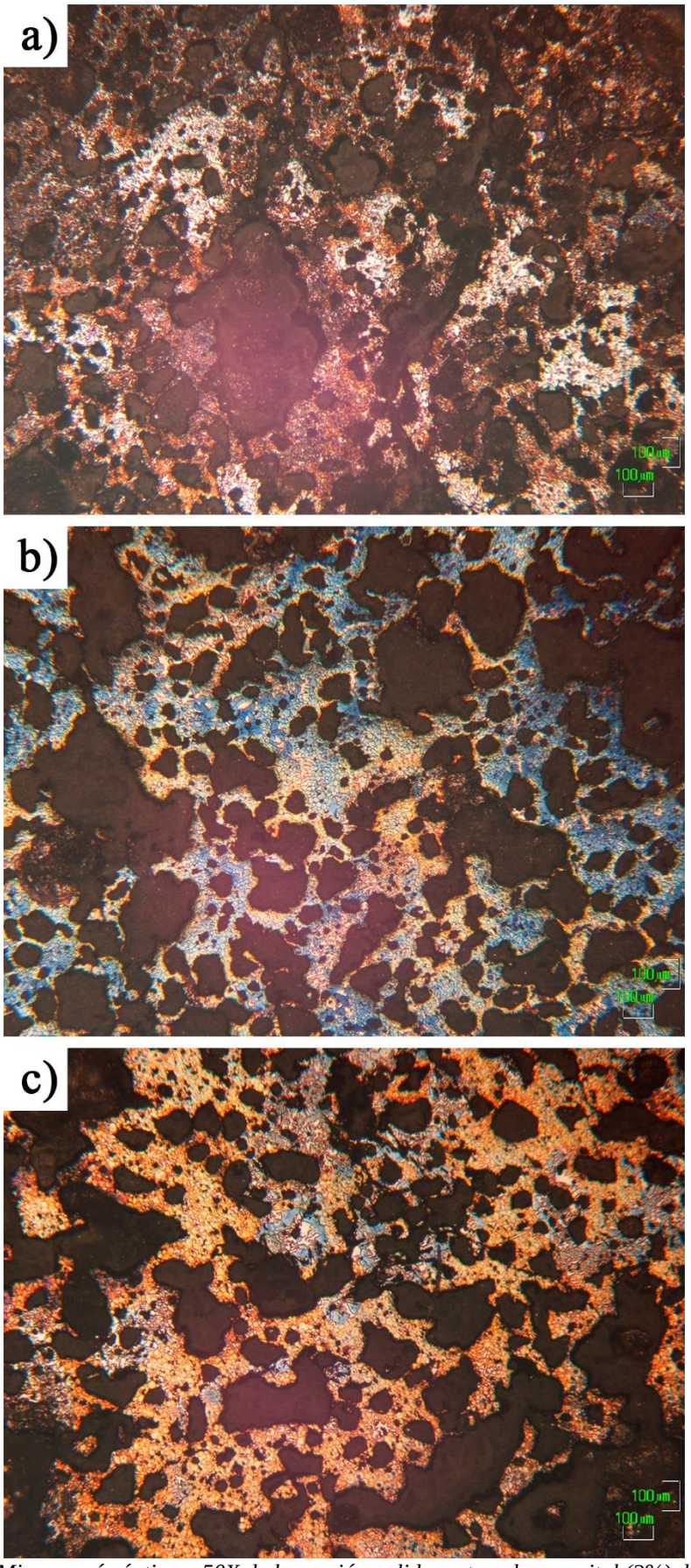


Figura 169. Microscopía óptica a 50X de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker: a) WST_0_T_1330, b) WST_0_T_1360 y c) WST_0_T_1390.

La microestructura del clínker WST_0_T_1330, estudiada por microscopía óptica de luz reflejada, se muestra en la Figura 170. En la Figura 170.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita de forma redondeada, de color amarillento en los cristales de menor tamaño y de color amarillento con núcleo azulado para los cristales de mayor tamaño. Además, se observan cristales de alita euhédricos a subhédricos de color amarillento-azulado de mayor tamaño y cristales de alita subhédricos de color amarillento-anaranjado.

En la Figura 170.b, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita de forma redondeada y con aspecto compacto, con diversos tamaños y colores. En la parte central se observan cristales azules con núcleo azul oscuro o marrón de mayor tamaño. En la periferia se observan cristales de color amarillento de menor tamaño.

En la Figura 170.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de diversos tamaños y de colores que varían entre amarillento y multicolor. Además, hay cristales de alita euhédricos a subhédricos y angulares, de color amarillento-anaranjado a rojo-azulado y que se encuentran rodeados de mayor fase intersticial que los granos de belita.

En la Figura 170.d, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados de color amarillento y de tamaño muy inferior a los cristales de alita observados, los cuales son subhédricos, con tamaños que varían hasta alcanzar las 50 micras y de color azul claro.

En la Figura 170.e, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados Tipo I (Clasificación Insley[291]), azules oscuros con núcleo marrón en los cristales de mayor tamaño y periferia amarillenta en los cristales de menor tamaño. Se detectan dos o más conjuntos de láminas (lamelas) que se cruzan.

En la Figura 170.f, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados Tipo I (Clasificación Insley[291]), amarillentos con núcleo azulado. Los cristales de alita son subhédricos, de color azul pálido, con inclusiones de belita sin transformar y fracturados en algunas zonas.

En la Figura 170.g, realizada a 500X, se observan cristales de belita en la parte izquierda de la imagen, redondeados y de color amarillento, los cuales son de menor

tamaño que los cristales de alita, que son subhédricos, canibalísticos, de color azul claro, con abundantes inclusiones y microfisuras.

En la Figura 170.h, realizada a 1.000X, se distinguen cristales de belita redondeados, oscuros, con las típicas laminas (lamelas) multidireccionales.

De forma general en la Figura 170, se observa un clínker (WST_0_T_1330) con una porosidad equiparable a la de los clínkeres estudiados con composición basada en C_A y C_SN_1, aunque con una proporción de fase intersticial (C_3A + C_4AF) inferior a la de éstos, siendo mayor la proporción de cristales de silicatos (C_2S y C_3S) y observándose cristales de mayor tamaño, más definidos y más homogéneos, incluso para un clínker que, como en este caso, se ha producido a 1.330 ºC y los anteriormente estudiados a 1.390 ºC. Se aprecia un menor número de inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar y de cristales de periclasa distribuidos por la sección pulida estudiada.

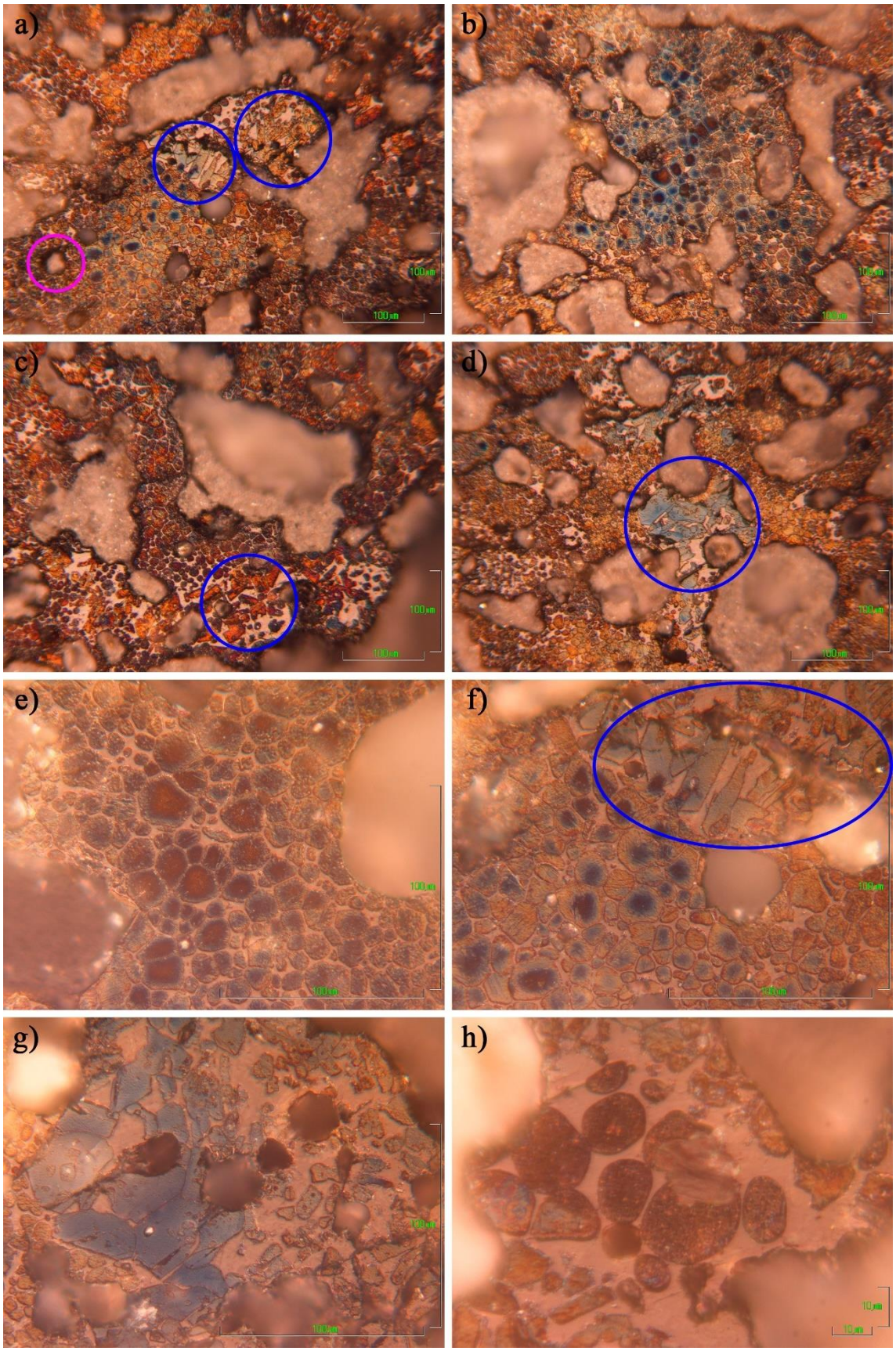


Figura 170. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_T_1330 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X.

La microestructura del clínker WST_0_T_1360 se muestra en la Figura 171. En la Figura 171.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita de forma muy variada. En la parte superior derecha de la imagen, los cristales de belita son redondeados y de color azul claro. En la parte inferior, los cristales son redondeados y de color amarillento, en algunos casos con núcleos azulados. En la parte izquierda se aprecian cristales redondeados de color amarillo, azul, verdoso y rojo-azulado. En la parte superior izquierda, los cristales son redondeados y de color amarillento con núcleo azulado. Los cristales de alita son subhédricos y de color azul claro. En la Figura 171.b, realizada a 200X, se distinguen diferentes tipos de cristales de belita, redondeados, de colores que varían entre los tonos amarillentos y anaranjados hasta los azulados, rojizos y púrpuras. Se observan cristales con diferentes tipos de laminaciones (lamelas), aunque será necesario una imagen a mayor aumento para comprobarlo correctamente.

En la Figura 171.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, que varían entre colores amarillento, azulado, anaranjado y rojizo. Los cristales de alita son euhédricos, de color amarillo-anaranjado a rojo-azulado, y euhédricos a subhédricos, de color azul claro amarillento.

En la Figura 171.d, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]) redondeados, con colores que varían desde los anaranjados de la parte derecha de la imagen hasta los azulados y púrpuras de la parte izquierda. Hay además pequeños cristales de alita euhédricos, de color amarillo-anaranjado. En la Figura 171.e, realizada a 500X, se observan cristales de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]), redondeados y de diferentes tamaños. Los cristales son de color amarillento con núcleos azulados en parte de los de menor tamaño y marrón en los de mayor tamaño, que llegan hasta 40 μm de tamaño. Se observan microfisuras en algunos de los cristales que pueden ser debidas a microtensiones en los cristales.

En la Figura 171.f, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita de color amarillento y anaranjado, aunque en la parte inferior izquierda se observan cristales con tonos rojo-azulado. Se observan láminas (lamelas) en dos o más direcciones en el interior de los cristales. Existen cristales de alita subhédricos, de color azul pálido-verdoso, canibalísticos, con inclusiones de belita y microfisuras. En la Figura 171.g, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados, de color azulado de menor tamaño que los cristales de alita. Algunos de ellos presentan microfisuras. Los cristales de alita son euhédricos a subhédricos y angulares, de color azul, con algunas inclusiones de cal libre.

En la Figura 171.h, realizada a 1.000X, se distinguen cristales de belita redondeados, de color anaranjado y rojo-azulado, en los que se puede observar las características láminas (lamelas) en varias direcciones, lo que indica que son cristales de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]). Se observan microfisuras en algunos de ellos.

De forma general en la Figura 171, se observa un clínker (WST_0_T_1360) con una porosidad diferente a la del clínker WST_0_T_1330, ya que los poros más pequeños se encuentran interconectados entre sí, formando poros de mayor tamaño y menor proporción de fase intersticial, sobre todo en las zonas de formación de núcleos de cristales de alita. El clínker, en general, presenta un aspecto más “maduro” con cristales de silicatos más definidos en sus formas, sobre todo los cristales de alita, que se forma a mayor temperatura que la belita. Se observan inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar y de periclasa equivalentes a las del clínker WST_0_T_1330.

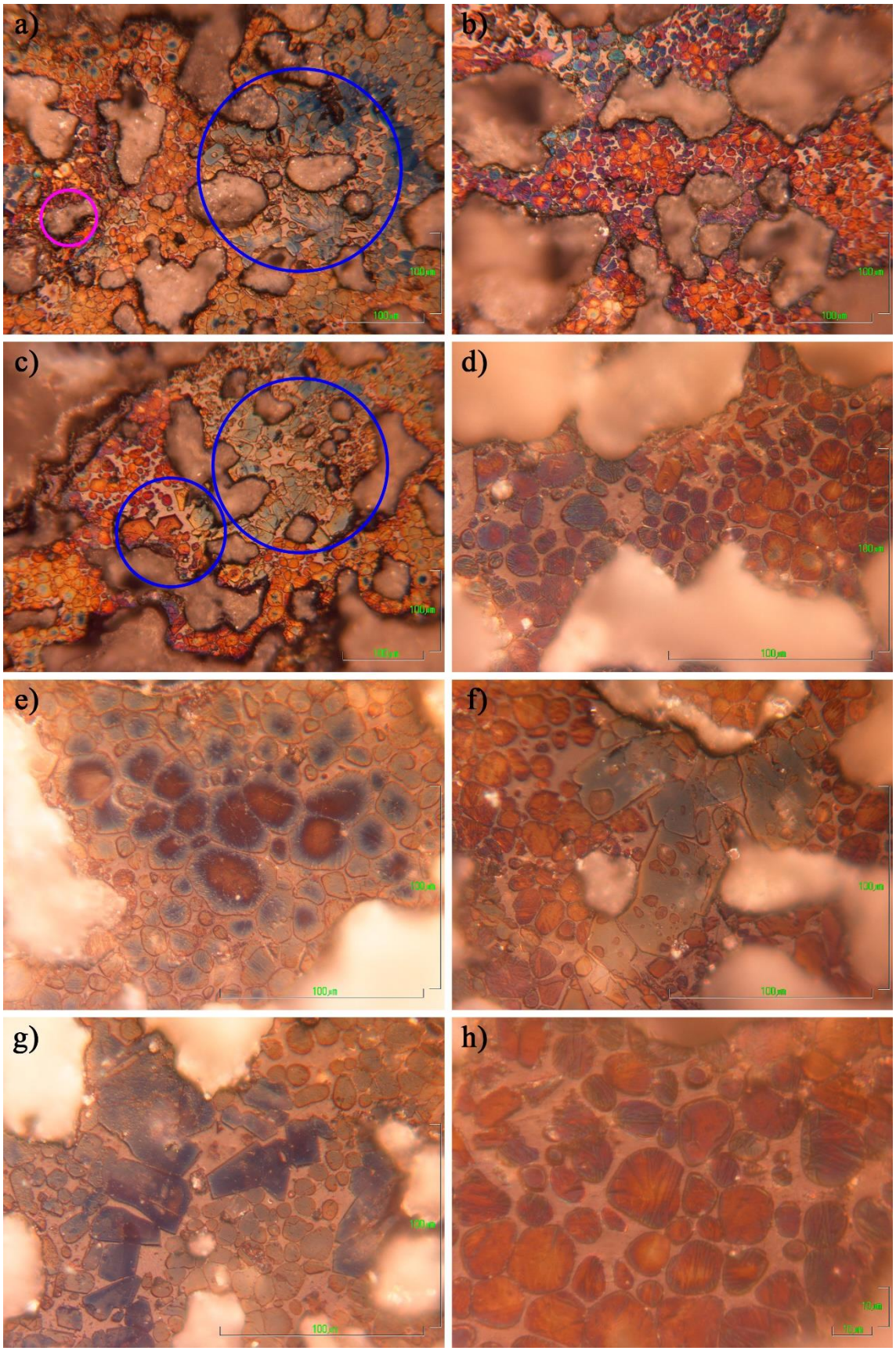


Figura 171. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_T_1360 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 500X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X.

La microestructura del clínker WST_0_T_1390 se muestra en la Figura 172. En la Figura 172.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de color amarillento y anaranjado, muy compactos alrededor de los poros que posiblemente eran granos de cuarzo. Se observan cristales de alita en la zona central inferior, junto a la escala, euhédricos y de color azul pálido.

En la Figura 172.b, realizada a 200X, se distinguen cristales redondeados de belita amarillentos, con cristales rojo-azulados en la parte inferior izquierda. Se observan microfisuras en algunos de ellos. Existen cristales de alita subhédricos a anhédricos, de color azul pálido y amarillento, de diverso tamaño, con microfisuras y estrías de belita.

En la Figura 172.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita compactos, de color azulado y amarillentos alrededor de poros, observando en la parte central de la imagen granos con núcleo marrón. Se distinguen láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 172.d, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados, amarillentos y multicolor de menor tamaño que los cristales de alita. Se observan impurezas. Los cristales de alita son azules y se encuentran divididos en dos zonas diferenciadas, en la parte izquierda cristales de mayor tamaño apilados, euhédricos, canibalísticos y con microfisuras. En la parte central-derecha se observan cristales euhédricos a subhédricos de menor tamaño, con microfisuras y con abundantes inclusiones.

En la Figura 172.e, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, anaranjados alrededor de cristales de alita. Se observan microfisuras. Los cristales de alita son euhédricos a subhédricos, de color azul claro, con microfisuras y con inclusiones de belita.

En la Figura 172.f, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados e irregulares, amarillentos con núcleo azulado en parte de ellos y láminas (lamelas) multidireccionales. Son cristales de menor tamaño que los de alita. Los cristales de alita son euhédricos a subhédricos y angulares, de color azul claro y azul pálido, de diversos tamaños y con abundantes inclusiones.

En la Figura 172.g, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados, amarillentos y con impurezas y microfisuras, radiales en algunos de los cristales de belita.

Los cristales de alita son euhédricos a subhédricos, apilados, canibalísticos, de color azul claro y con microfisuras e inclusiones.

En la Figura 172.h, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados, amarillentos, con impurezas y microfisuras. Los cristales de alita son euhédricos a subhédricos, de color azul claro y amarillentos, con microfisuras y abundantes inclusiones.

De forma general en la Figura 172, se observa un clínker (WST_0_T_1390) con una porosidad equivalente a la del clínker WST_0_T_1360, con poros de mayor tamaño y menor proporción de fase intersticial que el clínker WST_0_T_1330. El clínker en general presenta un aspecto “maduro” con cristales de silicatos bien definidos en sus formas, con menores inclusiones de belita en los cristales de alita, lo cual es lógico al ser la temperatura de clinkerización más alta. La proporción de cristales de alita es equivalente a la del clínker WST_0_T_1360. Se observan inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar y de periclasa equivalentes a las del clínker WST_0_T_1360.

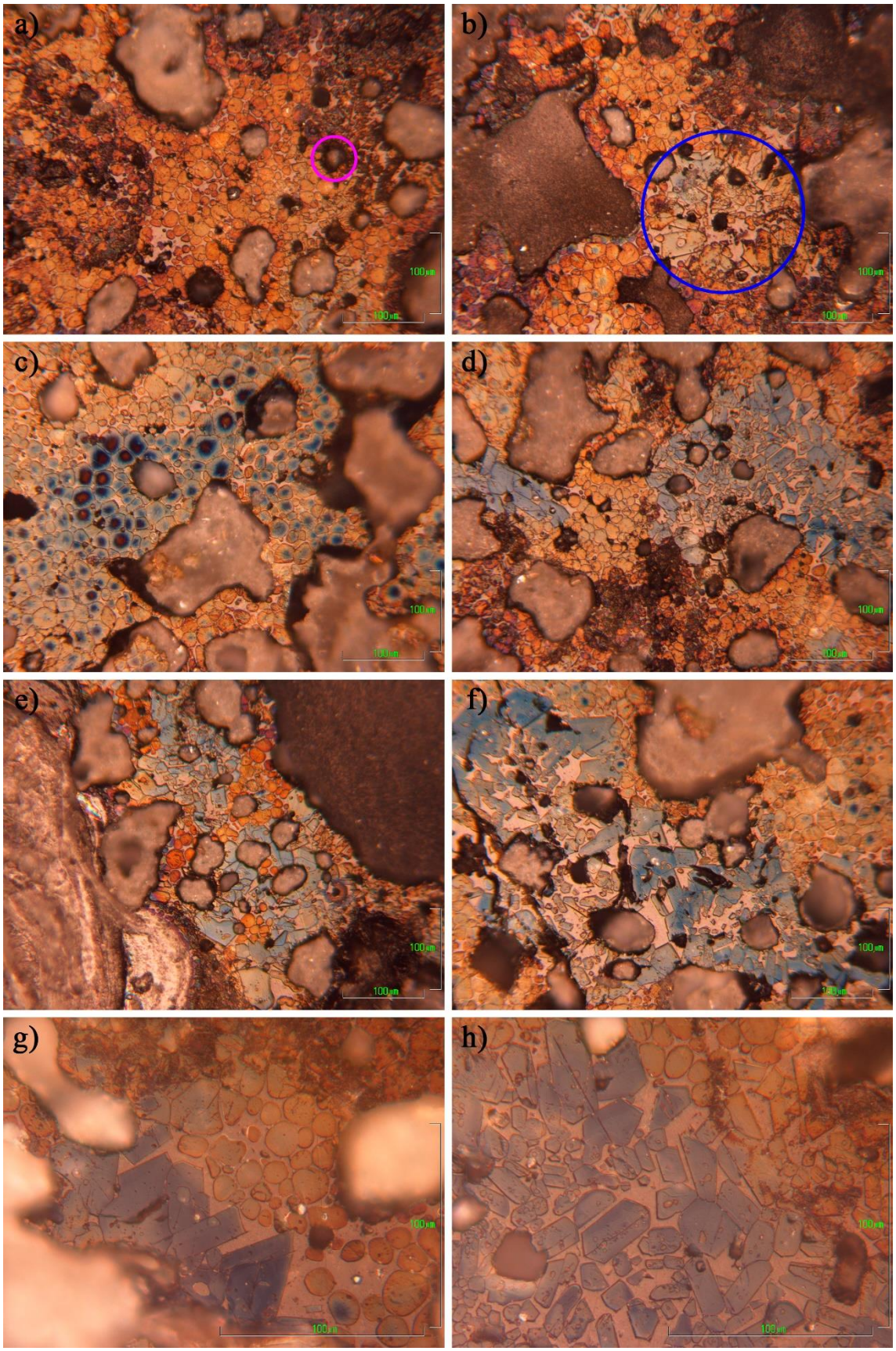


Figura 172. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_0_T_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 200X, f) 200X, g) 500X y h) 500X.

En la Figura 173 se realiza una comparativa a 50X de los clínkeres WST_50_T, fabricados con caliza TITAN (C_T) y subproductos industriales, para las diferentes temperaturas de clinkerización (1.330 ºC, 1.360 ºC y 1.390 ºC). De forma general, aunque en las siguientes figuras se entrará en detalle para cada uno de los clínkeres, se observa una mayor porosidad en el clínker WST_50_T_1330, aunque en la imagen obtenida a 50X para la sección pulida del clínker WST_50_T_1390 se aprecia una amplia zona de resina en la parte central y menor número de poros, aunque de mayor tamaño. En este caso el clínker WST_50_T_1360 presenta una mejor proporción de porosidad y clínker, aunque esto depende de los fragmentos estudiados.

A medida que la temperatura de clinkerización aumenta, se identifican cristales de silicatos de mayor tamaño, con los bordes de los cristales más definidos. Para las imágenes obtenidas a 50X, en el clínker WST_50_T_1330 (Figura 173.a) se observan cristales masificados de silicatos, principalmente de color amarillento que posiblemente corresponden a la fase belita, así como zonas con mayor proporción de fase intersticial ($C_3A + C_4AF$), que posiblemente corresponden a zonas de formación de cristales de alita.

En el clínker WST_50_T_1360 (Figura 173.b) se observan cristales de mayor tamaño de color azul intenso y amarillento. Se distinguen zonas de mayor proporción de fase intersticial y cristales de alita.

En el clínker WST_50_T_1390 (Figura 173.c) se observan cristales definidos de color amarillento y azul pálido, posiblemente de belita, y cristales amarillentos de alita rodeados de una mayor proporción de fase intersticial. La proporción de fase intersticial en los tres clínkeres es equivalente a estos aumentos. De forma general no se observan para esta magnitud cristales de periclasa o inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar.

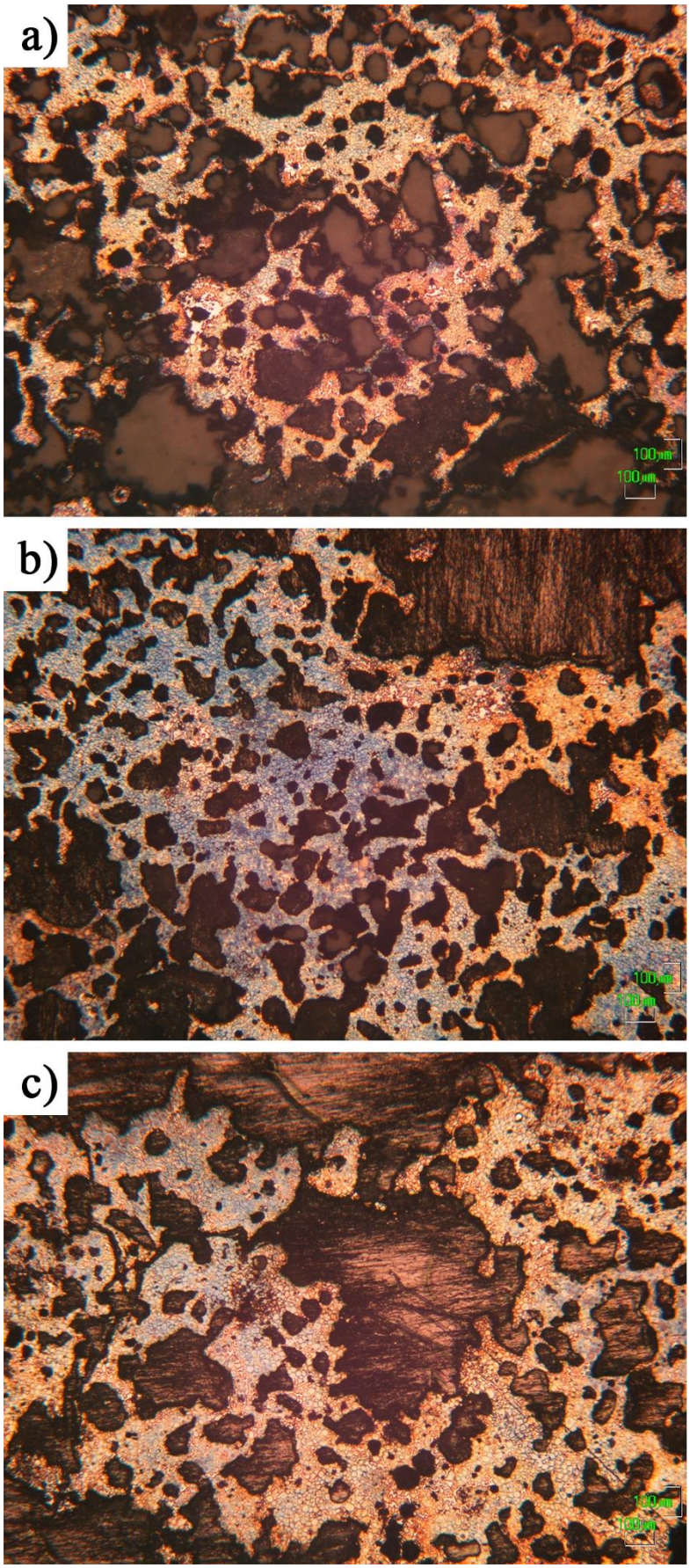


Figura 173. Microscopía óptica a 50X de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker: a) WST_50_T_1330, b) WST_50_T_1360 y c) WST_50_T_1390.

La microestructura del clínker WST_50_T_1330 se muestra en la Figura 174. En la Figura 174.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de color amarillento y rojo-azulado.

En la Figura 174.b, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados y alargados, de color amarillento y rojo-azulado, los de menor tamaño, y compactos de color azulado con núcleo marrón los de mayor tamaño, situados en la parte superior derecha junto a un poro que, con anterioridad, posiblemente era un cristal de cuarzo. Los cristales de alita observados son subhédricos a anhédricos, con inclusiones y de color amarillentos.

En la Figura 174.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados e irregulares, de color azul en la mayoría de los casos y amarillentos, de menor tamaño en la parte izquierda. Se observa lo que parecen ser impurezas en los cristales.

En la Figura 174.d, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados, de color amarillento, azul pálido y rojo-azulado en la periferia de la imagen, más compactos que los cristales de alita, que son euhédricos a subhédricos, apilados, canibalísticos, con inclusiones y de color amarillento a rojo-azulado.

En la Figura 174.e, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados e irregulares, de color amarillento y situados alrededor de un núcleo de formación de alita. Los cristales de alita son euhédricos a subhédricos, con diversos tamaños que llegan hasta los 50 μm, con inclusiones y de color amarillento a rojo-azulado en la parte inferior de la imagen.

En la Figura 174.f, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados de diferente tamaño, amarillentos, en los que se observan las láminas (lamelas) multidireccionales características de la belita.

En la Figura 174.g, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados e irregulares de color amarillento con inclusiones y de diferentes tamaños. Los cristales de alita observados son euhédricos a subhédricos, con inclusiones, y de color amarillento a rojo-azulado.

En la Figura 174.h, realizada a 1.000X, se distinguen cristales de belita redondeados, de color amarillento y anaranjado. Los cristales de alita son euhédricos a subhédricos, de color amarillento, con microfisuras e inclusiones de belita y de cal libre.

En la Figura 174, se observa un clínker (WST_50_T_1330) con una porosidad equivalente a la del clínker WST_0_T_1330, clinkerizado a la misma temperatura. El clínker, en general, presenta cristales de silicatos con distintas características en función de la zona estudiada y de su situación en el pellet de clínker, variando en función de su cercanía a la periferia o al núcleo del mismo. Las inclusiones de cal libre sin reaccionar son equivalentes a la de los clínkeres fabricados con C_A y sin subproductos industriales.

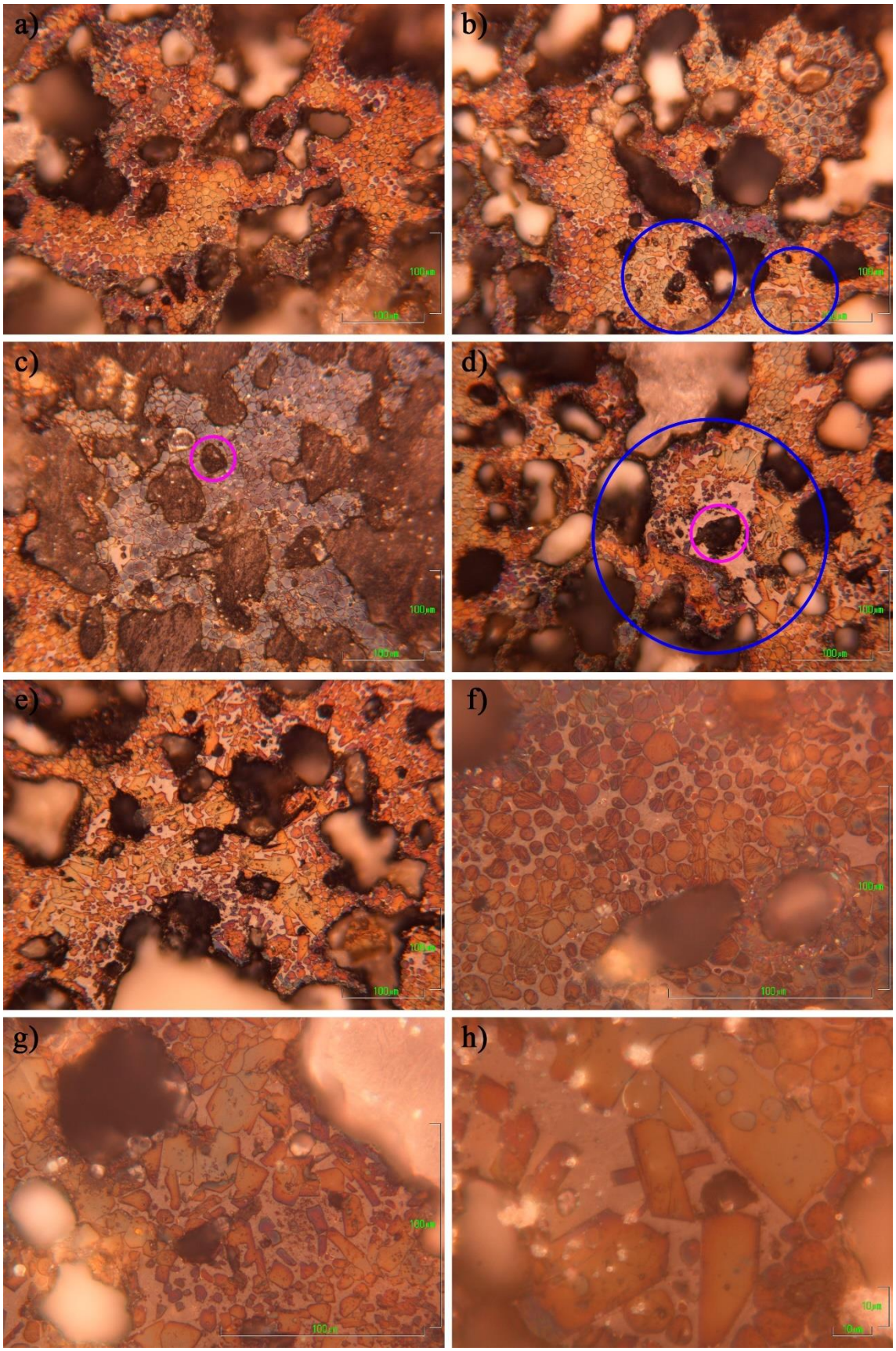


Figura 174. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_50_T_1330 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 200X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X.

La microestructura del clínker WST_50_T_1360 se muestra en la Figura 175. En la Figura 175.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de color amarillento y azulado, con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 175.b, realizada a 200X, se distinguen cristales redondeados de belita de color azul con núcleos marrones en algunos cristales, con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 175.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de color azulado y amarillento. Los cristales de alita son subhédricos, de color azul pálido y amarillento.

En la Figura 175.d, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados, azulados, con zonas de diverso tamaño, siendo de menor tamaño en la zona inferior de la imagen. Los cristales de alita son anhédricos a subhédricos, con inclusiones, de color azul pálido y amarillento.

En la Figura 175.e, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados, azules y con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 175.f, realizada a 500X, se distinguen cristales redondeados de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]), de color amarillento y núcleos azulados en algunos de ellos.

En la Figura 175.g, realizada a 500X, se observan cristales redondeados de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]) de hasta 30 μm de diámetro, de color amarillento y núcleos azulados.

En la Figura 175.h, realizada a 1.000X, se distinguen cristales redondeados de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]), de color azul claro y láminas (lamelas) multidireccionales.

De forma general en la Figura 175, se observa un clínker (WST_50_T_1360) con una porosidad inferior a la del clínker WST_50_T_1330, apreciándose además una zona menor recubierta por resina, lo que indica la porosidad inicial del pellet de clínker en el proceso de embutición. El clínker, en general, presenta un aspecto “maduro”, con cristales de silicatos bien definidos y con menores inclusiones de belita en los cristales de alita. Se observan también menores inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar si se compara con el clínker WST_50_T_1330.

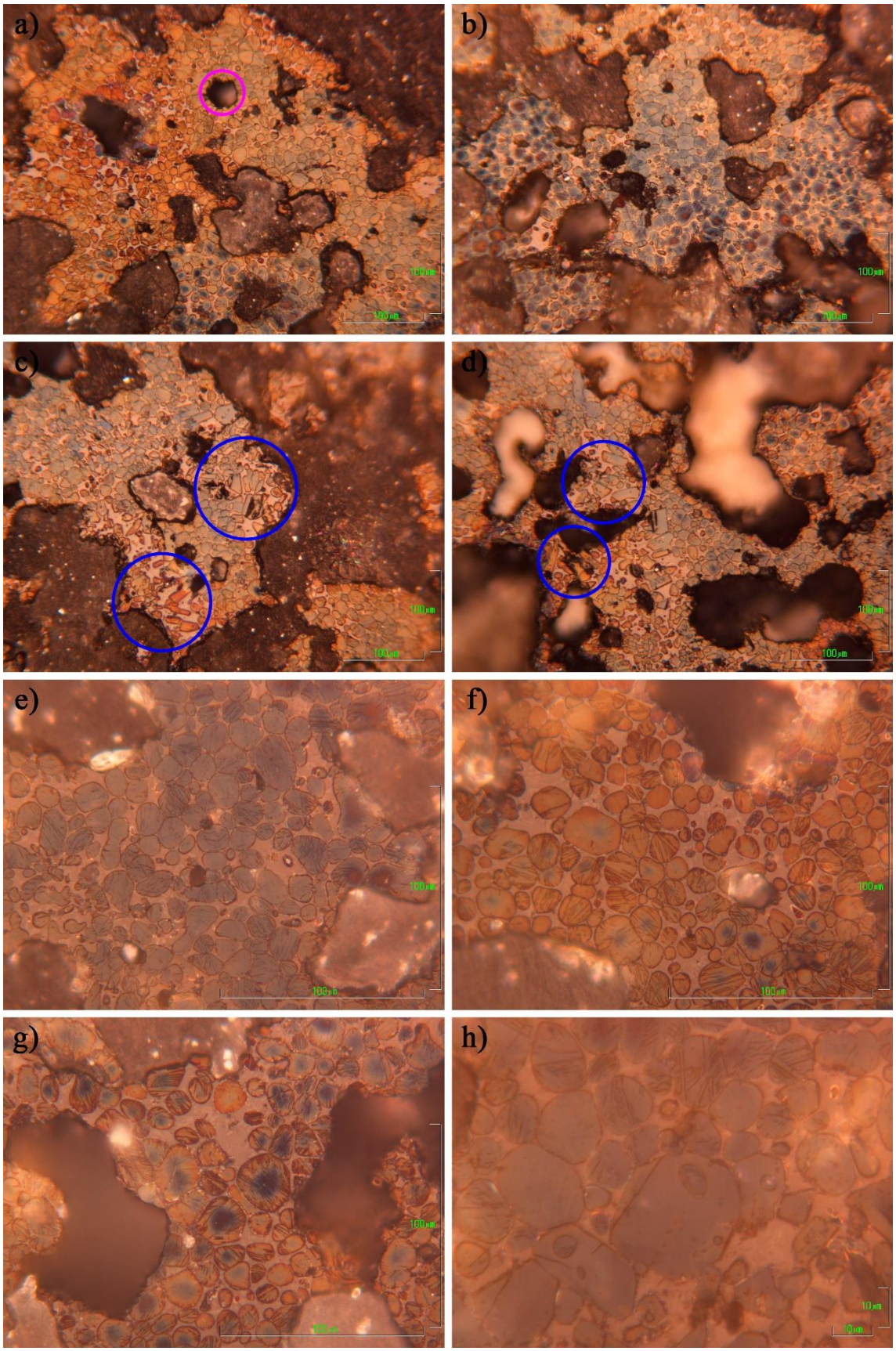


Figura 175. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_50_T_1360 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X.

La microestructura del clínker WST_50_T_1390 se muestra en la Figura 176. En la Figura 176.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de color amarillento con núcleo azulado en algunos de ellos y láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 176.b, realizada a 200X, se distinguen cristales redondeados de belita con una transición de color amarillento-anaranjado en la parte superior a rojo-azulado en la parte inferior.

En la Figura 176.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados y de color amarillento. Los cristales de alita son subhédricos, con inclusiones y de color azul pálido a amarillentos.

En la Figura 176.d, realizada a 200X, se distinguen cristales redondeados de belita azulada y de belita oscura con láminas (lamelas) multidireccionales. Los cristales de alita son subhédricos, apilados en algunas zonas con inclusiones y de color azul.

En la Figura 176.e, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados e irregulares de diverso tamaño, de color amarillento y aparece con impurezas. Los cristales de alita son subhédricos, con inclusiones y de diferentes tamaños, así como de color azul pálido a amarillento.

En la Figura 176.f, realizada a 500X, se distinguen cristales redondeados de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]), de color anaranjado con bordes rojo-azulados.

En la Figura 176.g, realizada a 500X, se observan cristales redondeados de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]), de color azul claro con microfisuras. Los cristales de alita son subhédricos, de color azul claro, apilados y de 40-50 μm, microfisurados y con inclusiones, revestidos en sus contornos de pequeños granos de belita.

En la Figura 176.h, realizada a 1.000X, se distinguen cristales de alita anhédricos a subhédricos, de color azul claro, con microfisuras e inclusiones de belita estriada.

De forma general en la Figura 176, se observa un clínker (WST_50_T_1390) con una porosidad equivalente a la del clínker WST_50_T_1360, aunque con mayor cantidad de resina de embutición entre los fragmentos de clínker, lo que implica una mayor fisuración en el proceso de enfriamiento rápido. Al igual que en el clínker WST_50_T_1360, en general presenta un aspecto “maduro”, con cristales de silicatos

bien definidos en sus formas. La proporción de cristales de alita y de inclusiones de cal libre sin reaccionar son equivalentes a la del clínker WST_50_T_1360.

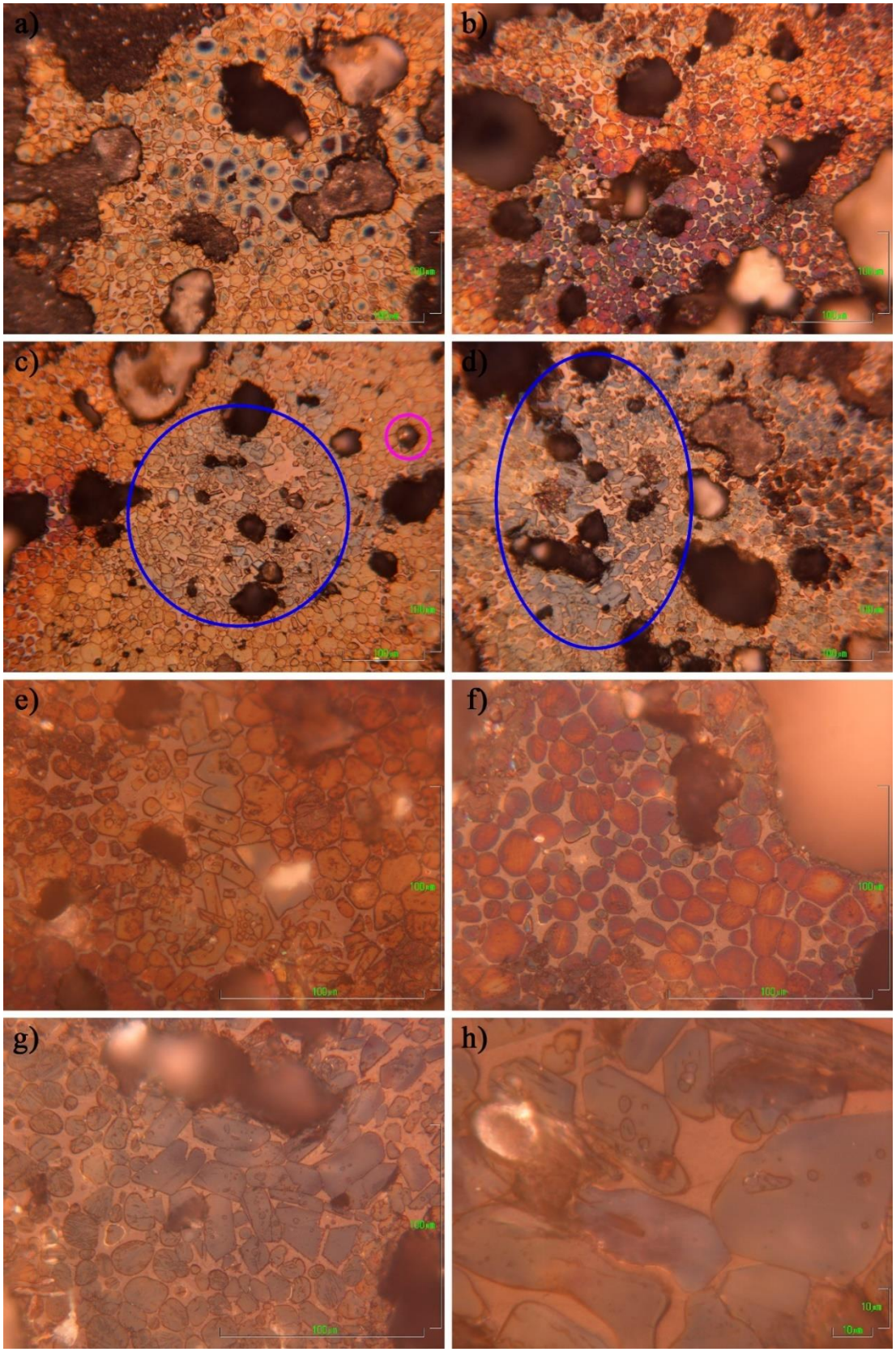


Figura 176. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_50_T_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X.

En la Figura 177 se realiza una comparativa a 50X de los clínkeres WST_100 fabricados solo a base de subproductos industriales, para las diferentes temperaturas de clinkerización (1.345 ºC, 1.360 ºC y 1.390 ºC). Recordar que no se estudia por microscopía óptica de luz reflejada el clínker WST_100_1330, ya que como se ha indicado anteriormente, la muestra de clínker no tiene la consistencia suficiente después del proceso de enfriamiento rápido como para poder embutir y pulir la sección necesaria. De forma general, aunque en las siguientes figuras se entrará en detalle para cada uno de los clínkeres, se observa una porosidad de menor tamaño de poro en el clínker WST_100_1345, con mayor tamaño de poro en los clínkeres WST_100_1360 y WST_100_1390. Esto es debido a que los pequeños poros se encuentran, en gran parte, interconectados. A medida que la temperatura de clinkerización aumenta, se identifican cristales de silicatos de mayor tamaño, con los bordes de los cristales más definidos.

Para las imágenes obtenidas a 50X, en el clínker WST_100_1345 (Figura 177.a) se observan cristales masificados de silicatos, principalmente de color azul intenso y de color amarillento en las zonas de contacto con los poros, así como cristales de color marrón en algunas zonas de la sección pulida.

En el clínker WST_100_1360 (Figura 177.b) se observan cristales de mayor tamaño de color azul oscuro y amarillento, posiblemente de belita.

En el clínker WST_100_1390 (Figura 177.c) se observan cristales definidos de color azul oscuro, amarillento rojizos, posiblemente de belita. La proporción de fase intersticial (C_3A + C_4AF) en los tres clínkeres examinados es equivalente a estos aumentos, así como la cantidad de alita observada. De forma general no se observan para este aumento cristales de periclasa o inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar.

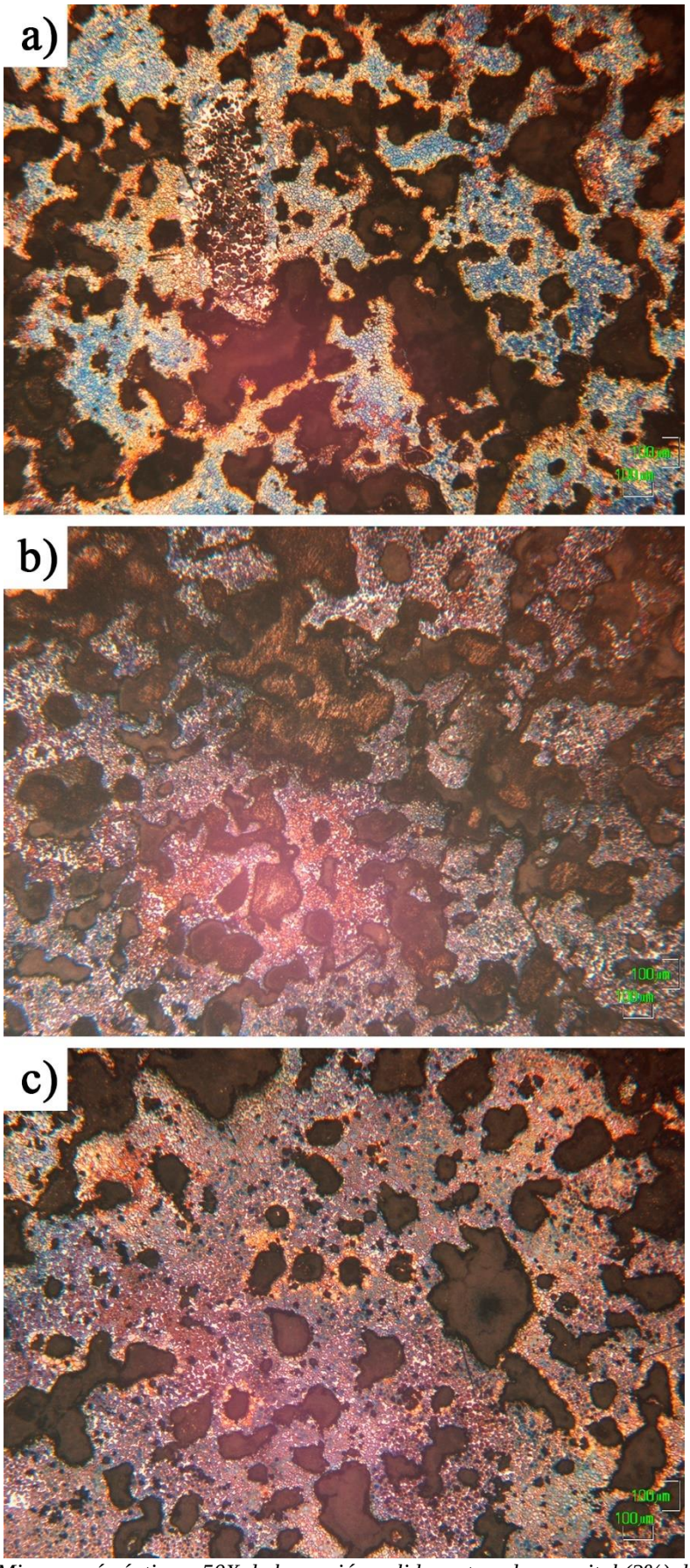


Figura 177. Microscopía óptica a 50X de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker: a) WST_100_1345, b) WST_100_1360 y c) WST_100_1390.

La microestructura del clínker WST_100_1345 se muestra en la Figura 178. En la Figura 178.a, realizada a 100X, se observan cristales de belita redondeados, divididos en cristales de color azulado y amarillento, de forma general en la imagen, y cristales de color marrón de mayor tamaño que el resto que sirve de frontera de separación a dos zonas de concentración de cristales de alita. Los cristales de alita son subhédricos, apilados y canibalísticos, de color azul a amarillento, separados como se ha indicado anteriormente en dos zonas por una franja de cristales de belita marrón.

En la Figura 178.b, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados de mayor tamaño que el resto en la parte central, de color amarillo-verdoso, y cristales de menor tamaño, redondeados e irregulares, de color anaranjado, azulados y marrones en el resto de la imagen.

En la Figura 178.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de mayor tamaño de color azulado, y cristales redondeados de menor tamaño de color amarillento y marrón.

En la Figura 178.d, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita redondeados, de color anaranjado, verde y rojo azulado.

En la Figura 178.e, realizada a 500X, se observan cristales redondeados de belita Tipo I (Clasificación Insley[291]), redondeados e irregulares, de color azul con láminas blancas (lamelas) y cristales de belita de menor tamaño, redondeados, irregulares y algunos de ellos con forma ameboide, con láminas (lamelas) multidireccionales. Los cristales de alita son anhédricos, de color marrón y con microfisuras.

En la Figura 178.f, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita separados por una franja de cristales de alita. Los cristales en la parte izquierda son redondeados, de color marrón y de mayor tamaño, siendo los cristales de la derecha de color amarillento. Los cristales de alita son subhédricos, de color azul pálido, apilados, canibalísticos y microfisurados.

En la Figura 178.g, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados, de color amarillento y verdoso, con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 178.h, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados, de color amarillento en la parte izquierda y anaranjados y verdosos en la parte derecha, con láminas (lamelas) multidireccionales en las dos zonas.

De forma general en la Figura 178, se observa un clínker (WST_100_1345) poroso con una mayor proporción de fase intersticial en la zona de cristalización de la alita. Se aprecian zonas del clínker con cristales de belita de pequeño tamaño, lo cual puede indicar la necesidad de una mayor temperatura de clinkerización para conseguir cristales de mayor tamaño y con un desarrollo mejor de la fase alita. Se observan pequeñas inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar.

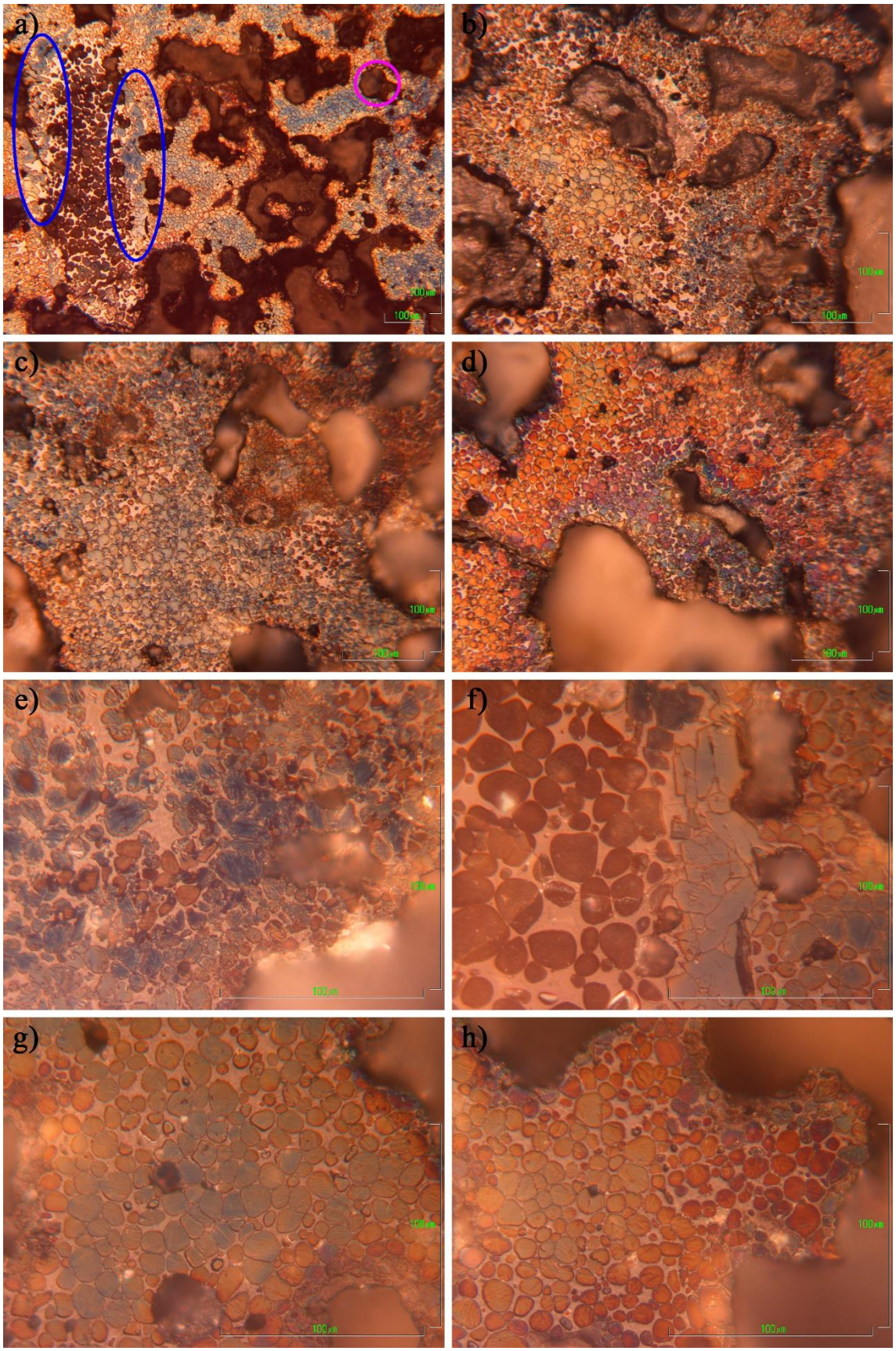


Figura 178. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_100_1345 a: a) 100X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 500X.

La microestructura del clínker WST_100_1360 se muestra en la Figura 179. En la Figura 179.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados, de color amarillento, con láminas (lamelas) de forma general y cristales redondeados, de color azul con núcleo azul oscuro, en la parte centroderecha. Los cristales de alita son subhédricos a anhédricos y de color amarillento.

En la Figura 179.b, realizada a 200X, se distinguen cristales redondeados de color azul en la parte derecha y cristales redondeados de color azul claro y amarillentos en la parte izquierda de la imagen, con cristales que crecen de tamaño desde la parte derecha a la izquierda. Los cristales de alita son subhédricos a anhédricos, de color amarillento y azul claro, con inclusiones.

En la Figura 179.c, realizada a 200X, se observan cristales de belita de tamaño homogéneo, redondeados, de color azul con láminas (lamelas) y cristales de color azul con núcleo marrón en la parte superior de la imagen.

En la Figura 179.d, realizada a 200X, se distinguen cristales de belita de color azul oscuro y marrones, de tamaño homogéneo y láminas (lamelas) blancas.

En la Figura 179.e, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados de color azul, desmembrados en algunos cristales, y con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 179.f, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados de color amarillento y azulados, desmembrados en algunos cristales, y con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 179.g, realizada a 1.000X, se observan cristales de belita redondeados Tipo C, de color amarillento, con un cristal en el centro de la imagen con núcleo azul oscuro, y láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 179.h, realizada a 1.000X, se distinguen cristales de belita redondeados de color amarillento, de menor tamaño de los cristales de alita, con láminas (lamelas) multidireccionales. Los cristales de alita son de color amarillento a azul pálido, subhédricos, canibalísticos en la parte inferior y en los de menor tamaño, revestidos de belita, con inclusiones y microfisurados.

De forma general en la Figura 179, se observa un clínker (WST_100_1360) con una porosidad interconectada que genera poros de mayor tamaño que el clínker

WST_100_1345. El clínker en general presenta un aspecto “maduro” con cristales de silicatos bien definidos en sus formas, con pequeñas inclusiones de belita en los cristales de alita. La proporción de cristales de alita es equivalente a la del clínker WST_100_1345. Se observan, además, pequeñas inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar.

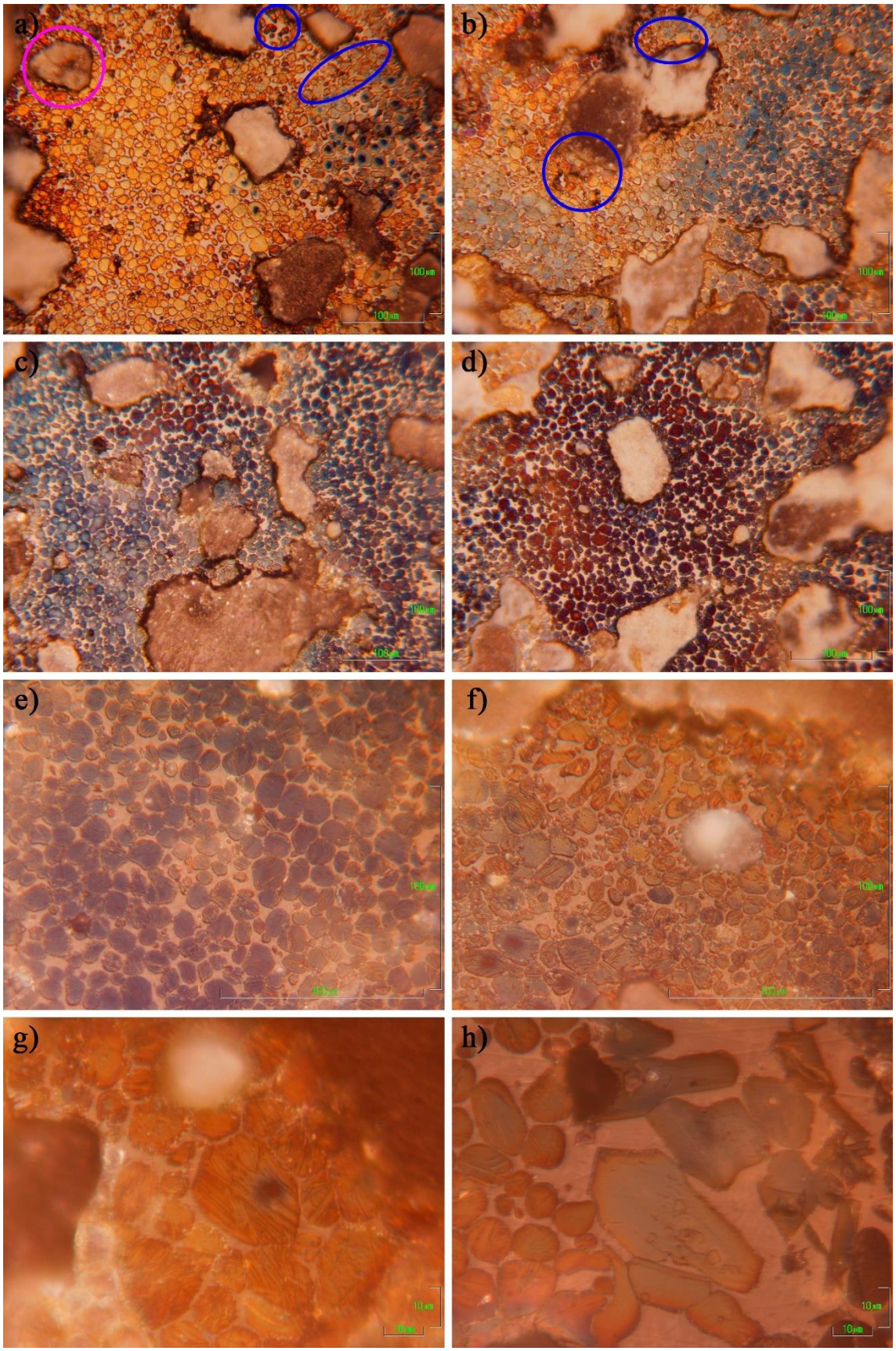


Figura 179. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_100_1360 a: a) 200X, b) 200X, c) 200X, d) 200X, e) 500X, f) 500X, g) 1.000X y h) 1.000X.

La microestructura del clínker WST_100_1390 se muestra en la Figura 180. En la Figura 180.a, realizada a 200X, se observan cristales de belita redondeados divididos en dos zonas, en la parte derecha cristales azules y amarillos, y en la parte izquierda cristales azul oscuro con núcleo marrón.

En la Figura 180.b, realizada a 200X, se distinguen cristales redondeados de color azul con núcleo azul oscuro en la parte derecha y amarillento-anaranjado y rojo-azulado en la parte izquierda. Se observan láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 180.c, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados de color marrón con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 180.d, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados, amarillentos con núcleo azul y láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 180.e, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados de color azul, en algunos cristales con forma de “dedo de guante”, con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 180.f, realizada a 500X, se distinguen cristales de belita redondeados de color azul, con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 180.g, realizada a 500X, se observan cristales de belita redondeados de color azul oscuro con láminas (lamelas) multidireccionales.

En la Figura 180.h, realizada a 1.000X, se distinguen cristales de belita redondeados de color amarillento. Los cristales de alita son subhédricos, de color amarillento a azul pálido, apilados, revestidos de belita, con inclusiones y microfisurados.

De forma general en la Figura 180, se observa un clínker (WST_100_1390) de características parecidas al WST_100_1360, con porosidad interconectada que genera poros de mayor tamaño. El clínker, en general, presenta un aspecto “maduro” con cristales de silicatos bien definidos en sus formas, con pequeñas inclusiones de belita en los cristales de alita. La proporción de cristales de alita es equivalente a la de los clínkeres WST_100_1345 y WST_100_1360. Se observan pequeñas inclusiones en los cristales de silicatos de cal libre sin reaccionar.

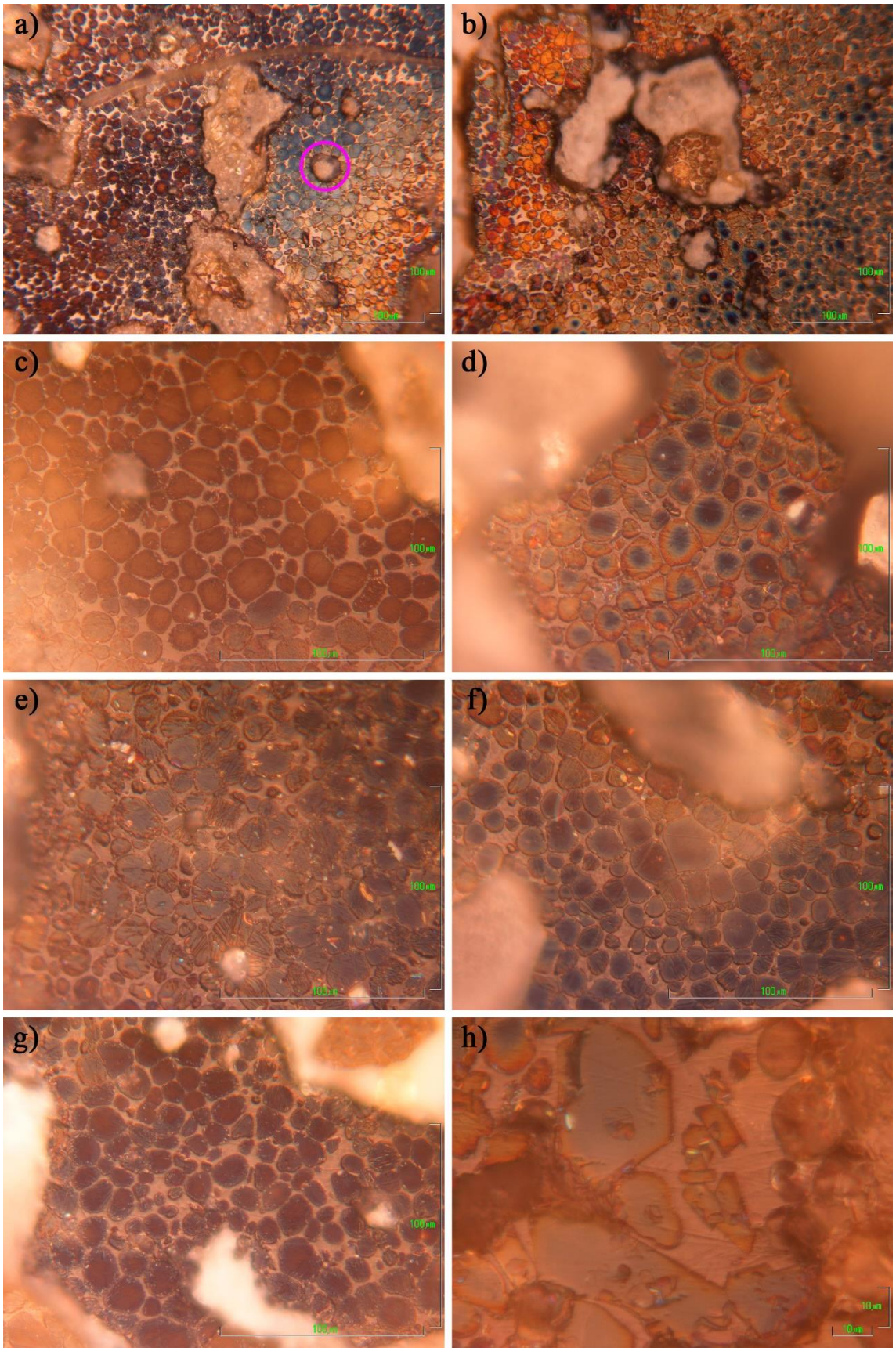


Figura 180. Microscopía óptica de la sección pulida y atacada con nital (2%) del clínker WST_100_1390 a: a) 200X, b) 200X, c) 500X, d) 500X, e) 500X, f) 500X, g) 500X y h) 1.000X.

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS).

Para el estudio de la morfología del clínker fabricado a diferentes temperaturas de clinkerización se realiza una observación microscópica a secciones de clínker pulidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), además se analiza la composición de diferentes zonas mediante análisis por energías dispersivas de rayos X (EDS), técnica que también nos permite examinar la distribución de los elementos identificados mediante mapeo elemental. Teniendo en cuenta todos los resultados analizados anteriormente en esta sección para diferentes tipos de clínker de cemento y diferentes temperaturas de clinkerización, los clínkeres analizados mediante MEB/EDS son los siguientes: WST_0_T_1330, WST_0_T_1360, WST_0_T_1390, WST_50_T_1330, WST_50_T_1360, WST_50_T_1390, WST_100_1345, WST_100_1360 y WST_100_1390.

En las diferentes micrografías se observan una serie de números en color rojo rodeados de un círculo amarillo, los cuales indican zonas en las que se ha efectuado microanálisis por EDS. Los microanálisis se agrupan bajo la misma numeración según la fase del clínker determinada (C_3S, C_2S, C_3A y C_4AF), pudiendo comprobar los resultados correspondientes en la tabla asociada a cada figura.

En la Figura 181 se muestra la morfología del clínker WST_0_T_1330 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y en la Tabla 52 los resultados del microanálisis EDS realizado. En ella se observa una frontera de formación de dos agrupaciones de cristales: en la parte izquierda cristales de alita (Zona 1) subhédricos a anhédricos, pudiendo distinguirse además en la zona central de la micrografía varios cristales de alita angulosos y tabulares. En parte de los cristales de alita de mayor tamaño se observan inclusiones de cristales de belita, lo cual indica que no se ha desarrollado completamente el proceso de transformación. Los cristales están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 3,79 ± 0,02. Cuando el valor de la ratio Ca/Si en el caso de la alita es igual o superior a 3 sugiere que esta fase ha completado su desarrollo. En la parte derecha de la micrografía se observan cristales de belita (Zona 2) redondeados y muy zonificados. Estas zonas zonificadas contienen diferentes concentraciones de elementos, lo que hace

que se estabilicen diferentes polimorfos.[283,292] Estos cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,63 ± 0,06. Cuando el valor de la ratio Ca/Si en el caso de la belita es igual o superior a 2 sugiere que esta fase ha completado su desarrollo. Además, se observa la matriz (Zona 3) compuesta por C_3A y C_4AF, principalmente. En ella se diferencian dos tonalidades entremezcladas, la primera de un color gris más oscuro correspondiente a C_3A, y la segunda de un color más claro y brillante, correspondiente a C_4AF. El microanálisis EDS muestra una composición para la matriz de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (94,38%), si bien también se detectan en menor medida otros elementos como Na, Mg, Si, K, Ti y Mn. No se muestran valores de EDS independientes para C_3A y C_4AF ya que su fina estructura cristalina no lo permite, aunque por el resultado de la matriz en conjunto sí se puede asegurar que las dos fases están presentes. Hay que recordar que los resultados del microanálisis pueden contener valores correspondientes a zonas inmediatamente cercanas al punto de análisis en función de la amplitud a la que se esté realizando el examen, en este caso 3000X. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 14,39 ± 0,12.

En la Figura 182 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen elementos con una mayor distribución como son el O y el Ca, estando otros elementos como el Si principalmente en la zona de los granos de alita y de belita, así como el Al y Fe, estos últimos principalmente en la zona de la matriz. Estas distribuciones concuerdan con los resultados obtenidos en el microanálisis realizado y con las características teóricas de cada fase del clínker de cemento. Se observa en la parte izquierda, principalmente, una zona de intensidad correspondiente al Mg. Otros elementos que aparecen en menor medida son C, K, Ti y Na.

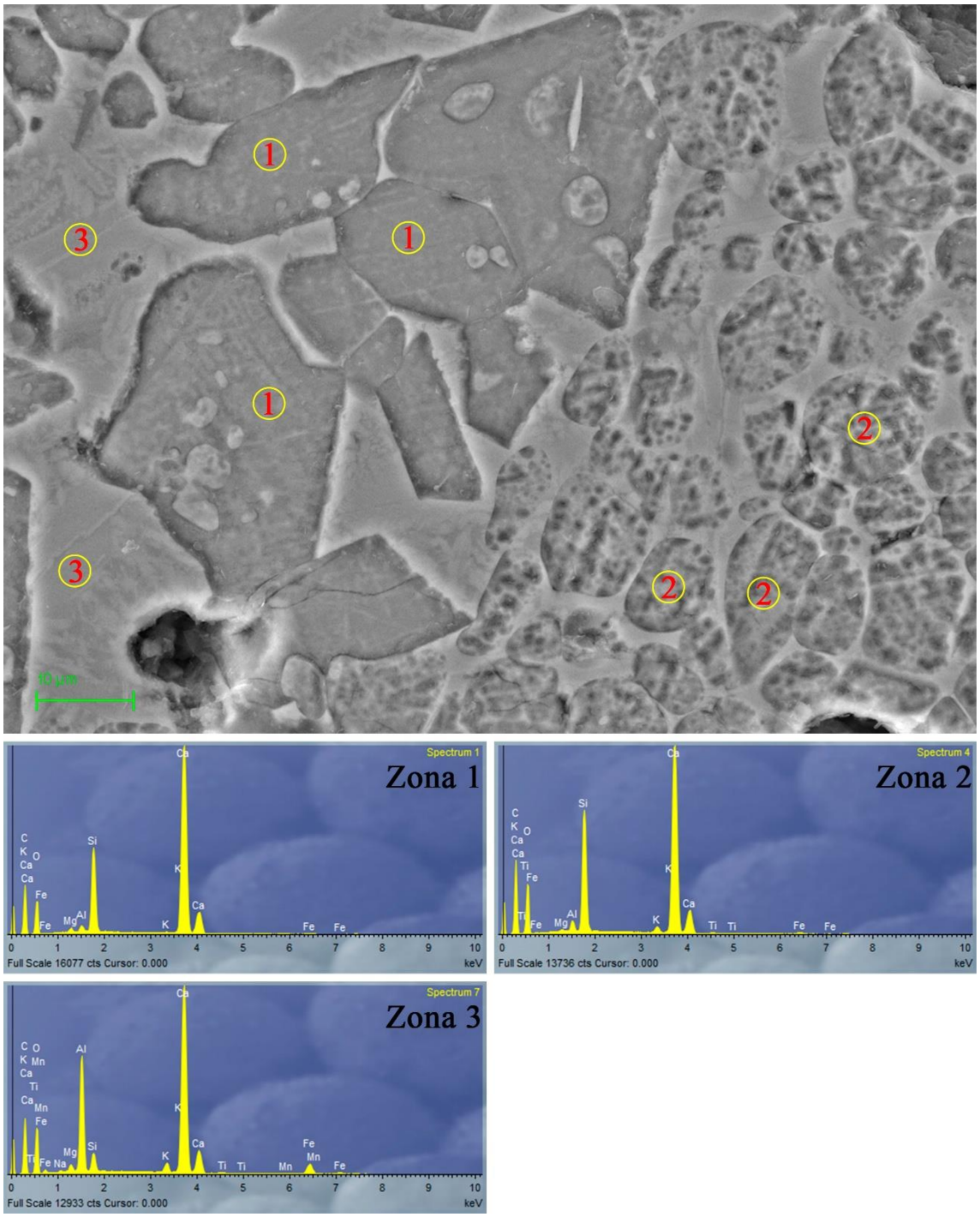


Figura 181. Micrografía MEB de WST_0_T_1330 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF.

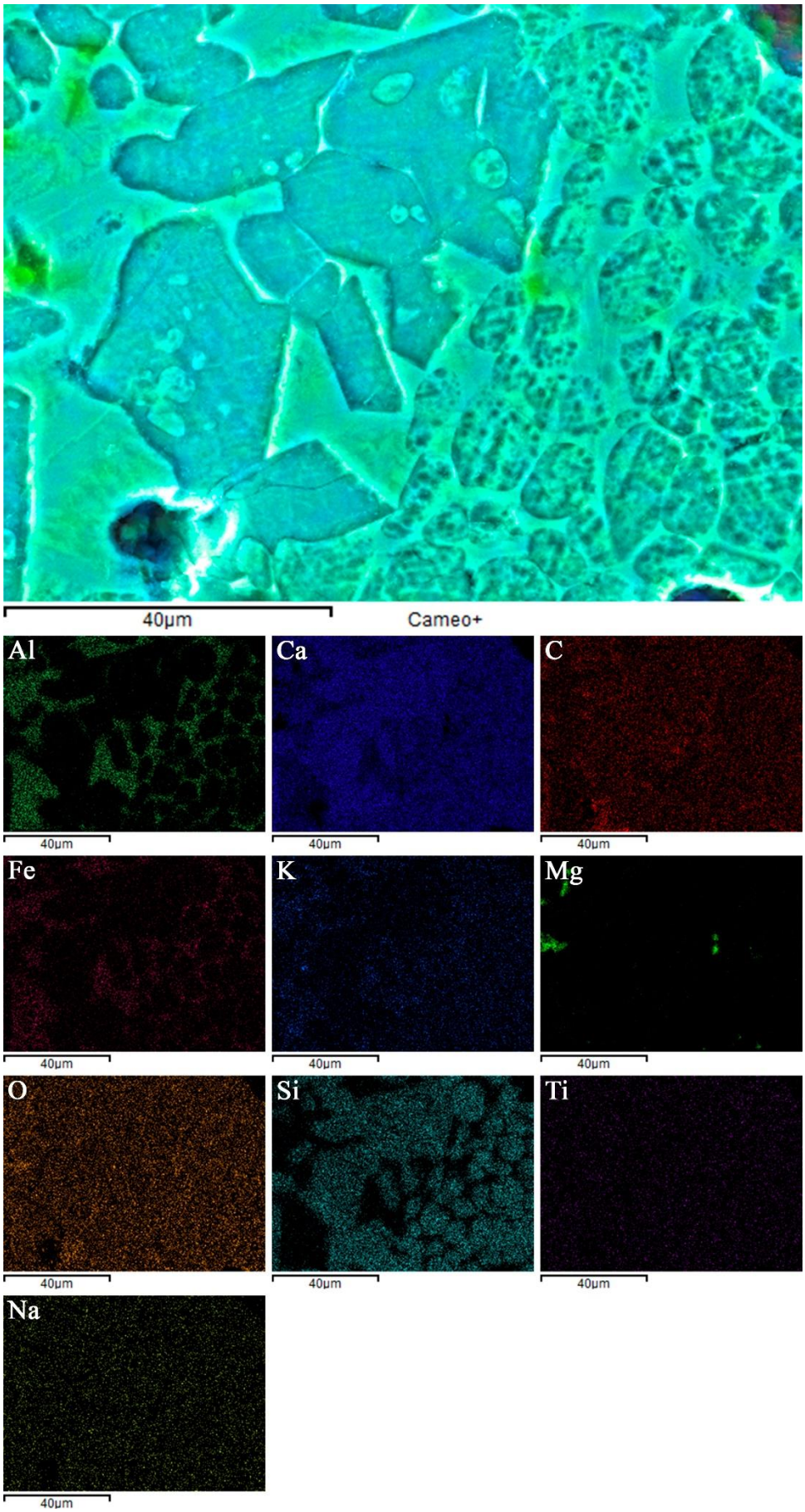


Figura 182. Micrografía MEB de WST_0_T_1330 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

En la Figura 183 se muestra la morfología del clínker WST_0_T_1360 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y en la Tabla 53 los resultados del microanálisis EDS realizado. De forma general se observa un clínker más maduro que a la temperatura inferior, con cristales mejor definidos y de mayor tamaño. En la parte central podemos observar un cristal de alita de más de 45 μm de longitud, con caras y ángulos bien definidos, así como interconectados con otros cristales de su periferia. Se observan en el centro de este cristal de alita 3 cristales de menor tamaño de belita de forma redondeada. Debido a la alta sobresaturación del fundido y a la rápida cristalización de la alita en esta condición, frecuentemente podemos observar inclusiones de belita o de materia intersticial en los cristales de alita.[283] El resto de los cristales de alita (Zona 1) de la micrografía son subhédricos, con caras deformadas en algunos casos por el proceso de transformación. Los cristales de alita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 3,78 ± 0,04. En la parte derecha e inferior de la micrografía se pueden distinguir diferentes cristales de belita (Zona 2) redondeados e interconectados en algunos casos. Se observa la estructura laminar típica de la belita y diferentes microfisuras radiales y longitudinales, sobre todo en los granos de mayor tamaño. La estructura laminar de la belita está causada por un hermanamiento polisintético debido a la transformación de la fase α' en α'_H, lo que puede dar lugar a seis tipos de configuraciones diferentes de láminas de hermanamiento.[283] Estos cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,65 ± 0,08. La proporción de matriz (Zona 3) en esta micrografía es menor que en el caso anterior, si bien se pueden distinguir los dos componentes principales que la forman con una tonalidad más grisácea en el caso de C_3A y otra tonalidad más clara en el caso de C_4AF. La matriz está compuesta principalmente de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (93,87%), si bien también se observa en menor medida Na, Mg, Si, K, Ti, Cr y Mn. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 13,31 ± 3,19. En la parte derecha y en la parte inferior de la micrografía se observa que la zona estudiada se encuentra rodeada de poros de gran tamaño o de zonas de fracturación del proceso de enfriamiento del clínker. Esta puede ser una de las causas a las que se deban las microfisuras de los cristales de belita.

En la Figura 184 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen el O y el Ca como elementos con una mayor distribución. En este análisis se muestra una mayor distribución del Mg y, como en el

caso anterior, el Al y el Fe se encuentran distribuidos principalmente por la zona de la matriz. Otros elementos que aparecen en menor medida son C y K.

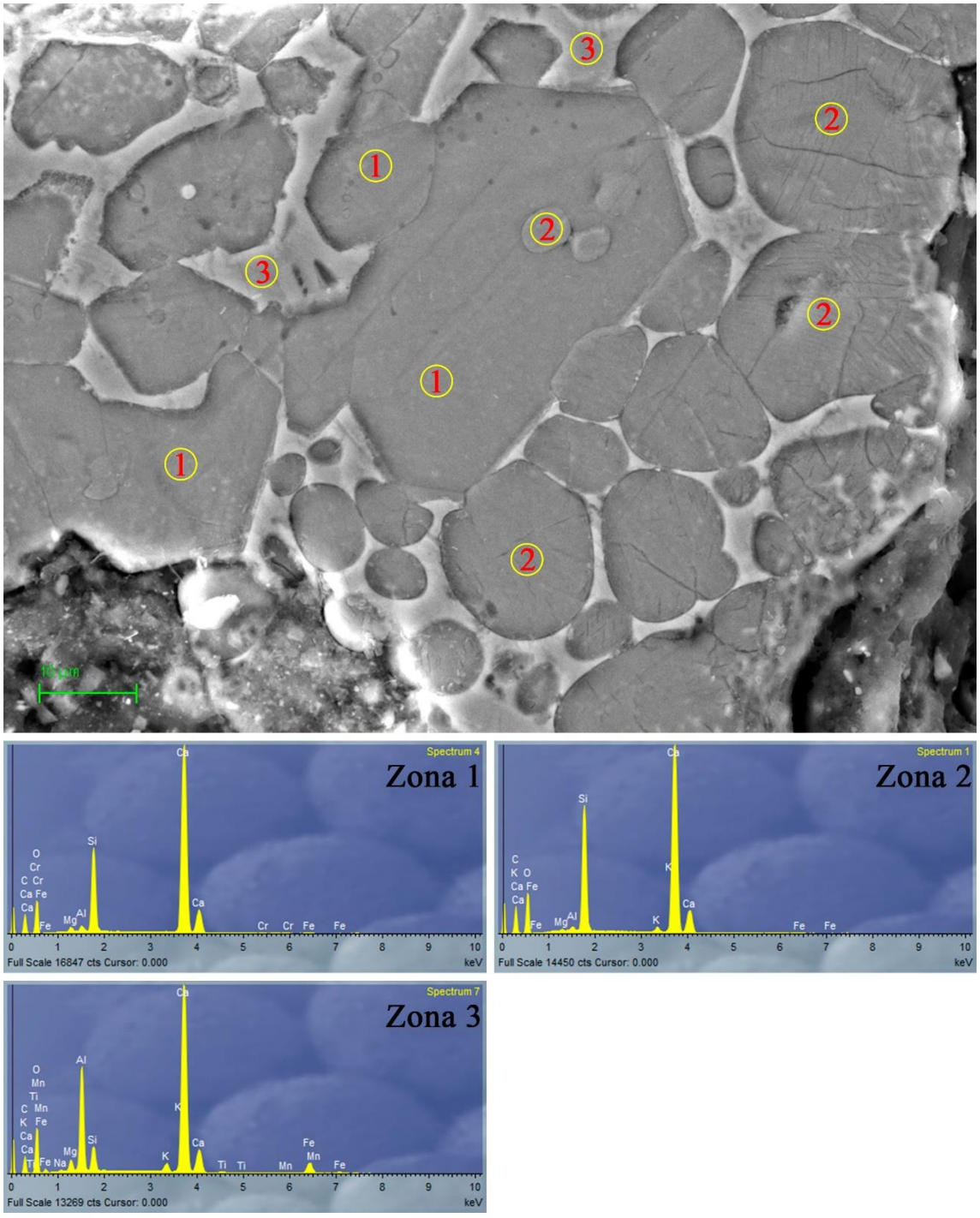


Figura 183. Micrografía MEB de WST_0_T_1360 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF.

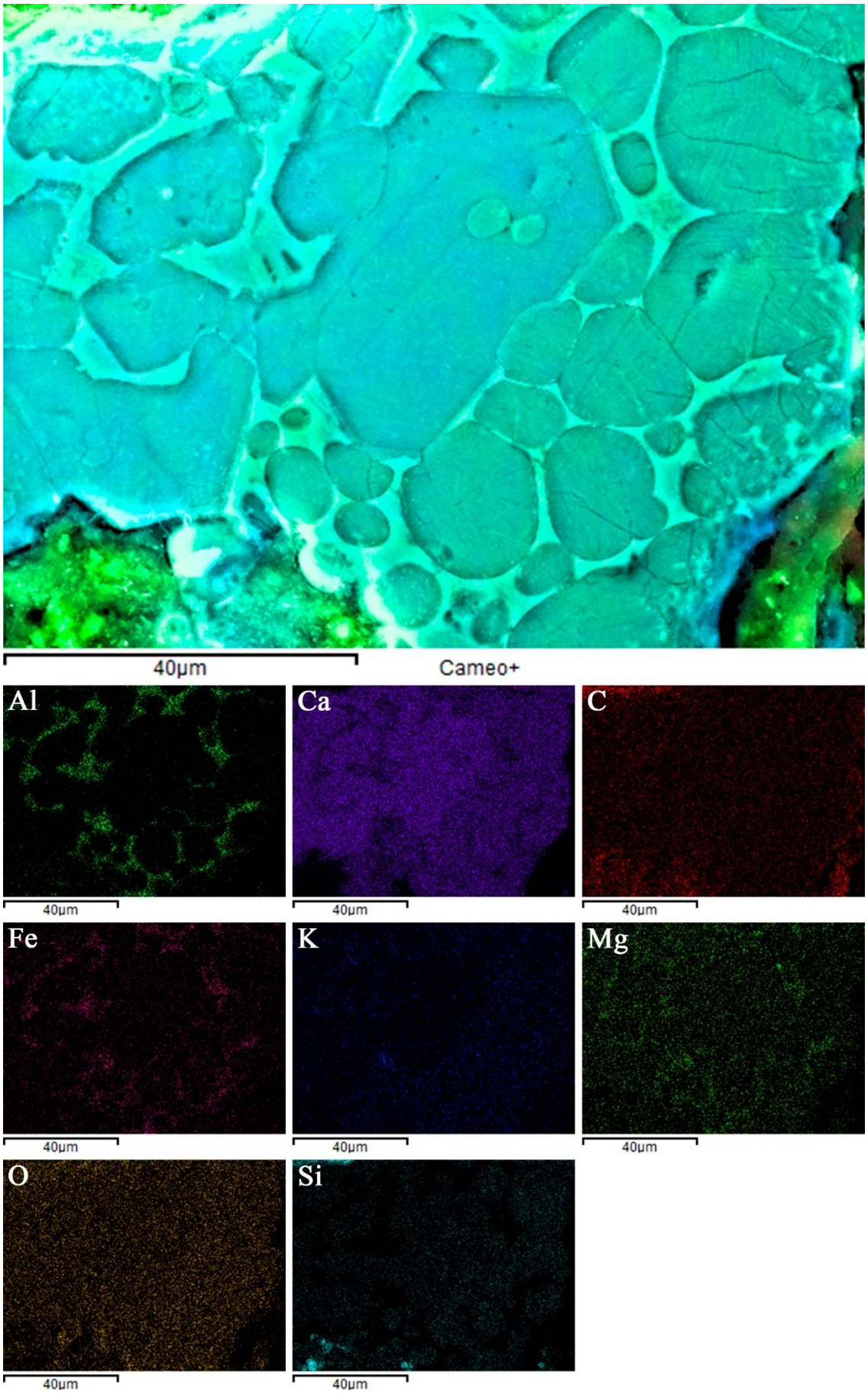


Figura 184. Micrografía MEB de WST_0_T_1360 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

En la Figura 185 y en la Tabla 54 se muestra la morfología del clínker WST_0_T_1390 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y los resultados del microanálisis EDS realizado. De forma general se observa un clínker similar al WST_0_T_1360, con cristales mejor definidos y de mayor tamaño que los identificados en la muestra WST_0_T_1330. En la parte superior de la micrografía se distinguen cristales con caras y ángulos bien definidos de alita (Zona 1), con el típico habito poligonal y algunos de ellos con inclusiones de pequeños cristales de belita. La alita forma normalmente cristales hexagonales, siendo más rara la formación de cristales de hábito trapezoédrico o romboédrico, aunque la distinción de esta morfología depende en gran medida de la dirección de corte de los cristales por la superficie de la sección pulida, formando con frecuencia tejidos de cristales poligonales.[283,293] Los cristales de alita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 3,83 ± 0,07. En la parte inferior de la micrografía (Zona 2) se observa una banda de cristales de belita redondeados, microfisurados en algunas zonas y con la típica estructura laminar multidireccional de estos cristales. Los cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,76 ± 0,13. Todos los cristales se encuentran dentro de la matriz (Zona 3) compuesta por C_3A y C_4AF, principalmente, aunque en la parte central de la micrografía se puede distinguir una amplia zona de matriz que rodea a diferentes cristales de alita y de belita. La matriz está compuesta principalmente de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (91,56%), si bien también se observa en menor medida Na, Mg, Si, K, Ti y Mn. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 10,66 ± 3,17. En la parte inferior y derecha de la micrografía se distinguen zonas porosas sin material.

En la Figura 186 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen como elementos con una mayor distribución el O y el Ca. Al igual que en el clínker WST_0_T_1360, se muestra una mayor distribución del Mg, aunque principalmente se encuentra en la matriz junto con el Al y el Fe. Otro elemento que aparece en menor medida es el K, aunque en una zona muy concreta del mapeo.

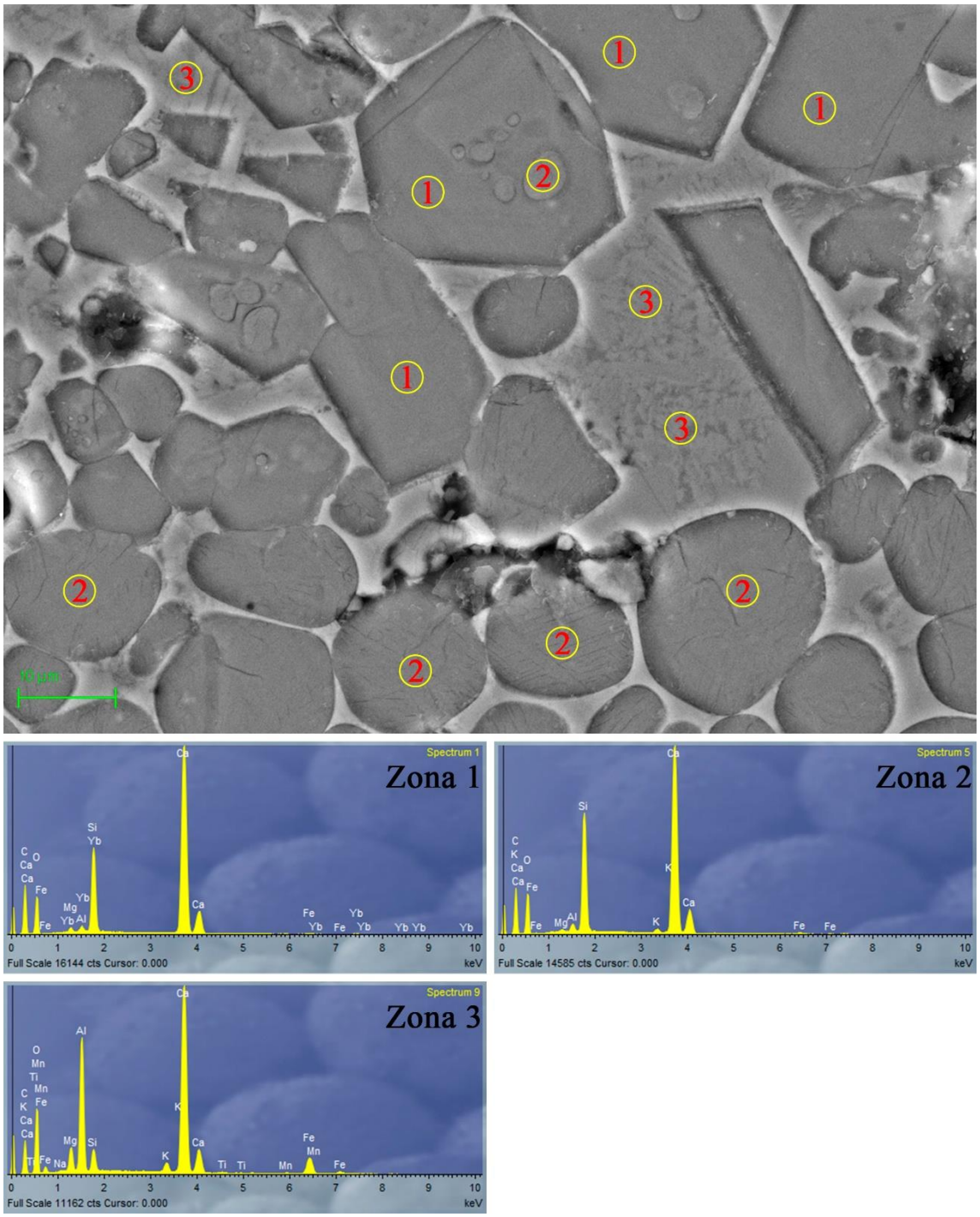


Figura 185. Micrografía MEB de WST_0_T_1390 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF.

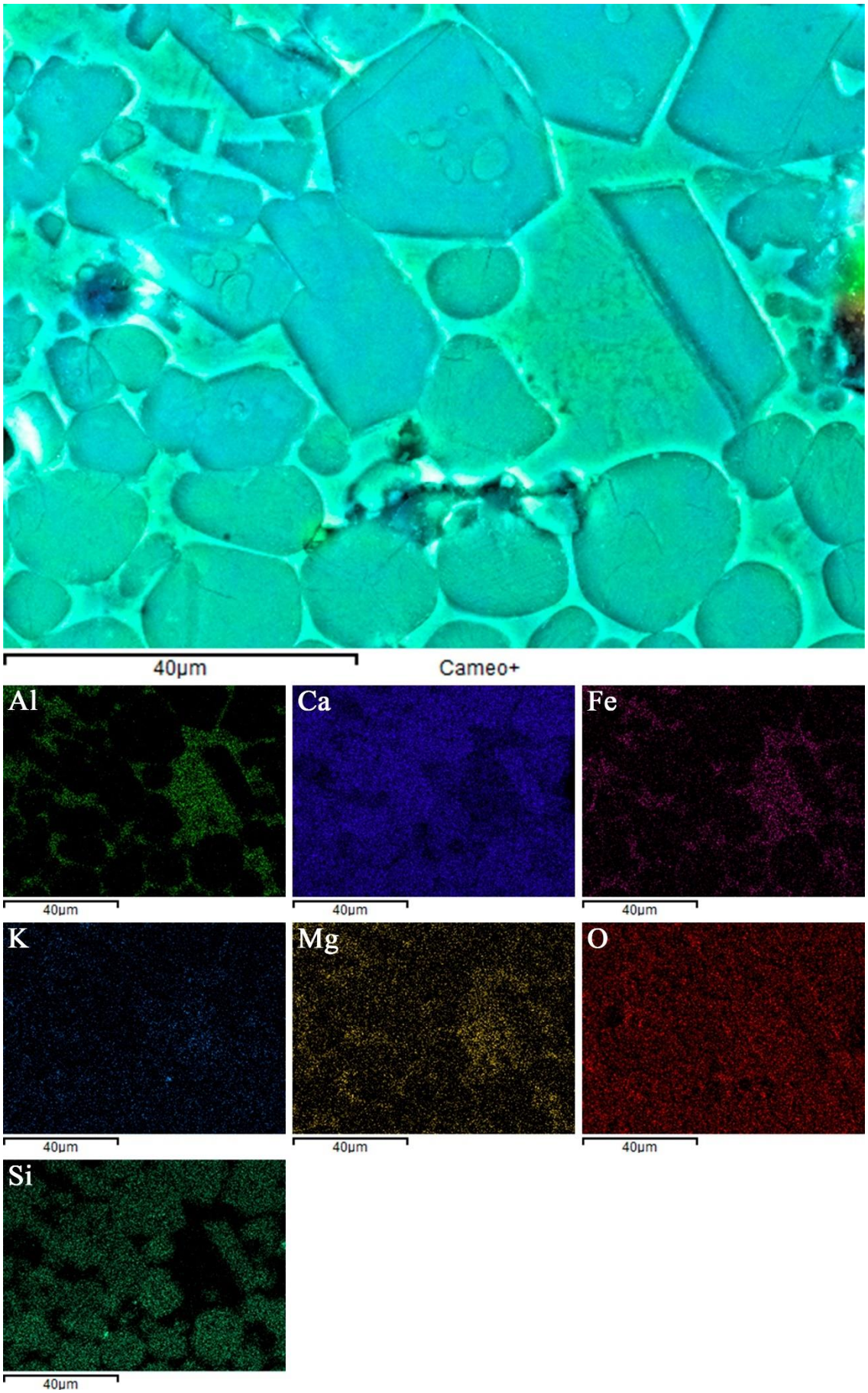


Figura 186. Micrografía MEB de WST_0_T_1390 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

Tabla 52. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 181 (WST_0_T_1330).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1 (C_3S)	2 (C_2S)	3 (C_3A + C_4AF)
O	42,12 ± 0,84	44,08 ± 2,92	40,07 ± 0,76
Na	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,32 ± 0,10
Mg	0,61 ± 0,02	0,23 ± 0,03	0,94 ± 0,11
Al	0,77 ± 0,06	1,17 ± 0,33	13,13 ± 0,05
Si	11,64 ± 0,14	14,37 ± 0,60	2,46 ± 0,01
K	0,09 ± 0,08	0,97 ± 0,04	1,47 ± 0,02
Ca	44,11 ± 0,70	37,86 ± 2,02	35,32 ± 0,19
Ti	0,00 ± 0,00	0,17 ± 0,15	0,24 ± 0,04
Mn	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,23 ± 0,02
Fe	0,65 ± 0,03	0,89 ± 0,03	5,86 ± 0,43
Yb	0,00 ± 0,00	0,27 ± 0,46	0,00 ± 0,00
Ca/Si	3,79 ± 0,02	2,63 ± 0,06	14,39 ± 0,12
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 53. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 183 (WST_0_T_1360).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1 (C_3S)	2 (C_2S)	3 (C_3A + C_4AF)
O	41,79 ± 0,36	42,93 ± 1,38	40,16 ± 0,11
Na	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,24 ± 0,04
Mg	0,65 ± 0,04	0,27 ± 0,04	1,44 ± 0,13
Al	0,69 ± 0,11	0,72 ± 0,22	12,33 ± 0,62
Si	11,69 ± 0,16	14,86 ± 0,36	2,73 ± 0,69
K	0,07 ± 0,12	0,83 ± 0,05	1,33 ± 0,01
Ca	44,23 ± 0,13	39,37 ± 0,99	35,24 ± 0,51
Ti	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,13 ± 0,18
Cr	0,06 ± 0,10	0,05 ± 0,09	0,00 ± 0,00
Mn	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,28 ± 0,07
Fe	0,56 ± 0,11	0,79 ± 0,24	6,14 ± 0,70
Yb	0,26 ± 0,44	0,20 ± 0,40	0,00 ± 0,00
Ca/Si	3,78 ± 0,04	2,65 ± 0,08	13,31 ± 3,19
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 54. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 185 (WST_0_T_1390).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1 (C_3S)	2 (C_2S)	3 (C_3A + C_4AF)
O	43,11 ± 0,52	44,32 ± 0,97	42,63 ± 0,31
Na	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,20 ± 0,19
Mg	0,73 ± 0,02	0,29 ± 0,05	3,19 ± 0,44
Al	0,60 ± 0,05	0,88 ± 0,09	13,73 ± 0,72
Si	11,37 ± 0,10	14,12 ± 0,64	2,87 ± 0,91
K	0,00 ± 0,00	0,65 ± 0,10	1,92 ± 1,13
Ca	43,48 ± 0,94	38,90 ± 0,56	28,65 ± 1,19
Ti	0,00 ± 0,00	0,10 ± 0,13	0,09 ± 0,16
Mn	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,17 ± 0,15
Fe	0,51 ± 0,06	0,74 ± 0,05	6,55 ± 1,72
Yb	0,20 ± 0,41	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Ca/Si	3,83 ± 0,07	2,76 ± 0,13	10,66 ± 3,17
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

En la Figura 187 y en la Tabla 55 se muestra la morfología del clínker WST_50_T_1330 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y los resultados del microanálisis EDS realizado. En la parte superior de la micrografía se observan cristales de alita (Zona 1) subhédricos, estando parte de ellos poco desarrollados y sin aristas bien definidas. Los cristales están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 4,10 ± 0,09. En la parte inferior de la micrografía se observan cristales de belita (Zona 2) redondeados y en los que se distingue su estructura laminar multidireccional. Existen cristales de belita de tamaño heterogéneo y que no superan las 10 µm de diámetro. Estos cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,79 ± 0,04. Además, se observa la matriz (Zona 3) compuesta por C_3A y C_4AF, principalmente. Se puede distinguir una mayor proporción de matriz donde están los cristales de alita en la parte superior de la micrografía frente a la matriz que rodea a los cristales de belita en la parte inferior. El microanálisis EDS muestra una composición para la matriz de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (93,95%), si bien también se detectan, en menor medida, Na, Mg, Si, K y Ti. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 14,76 ± 1,96. En la parte derecha e izquierda de la micrografía se puede observar una zona de poros o fracturas de gran tamaño.

En la Figura 188 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen el O y el Ca como elementos con una mayor distribución, estando otros elementos como el Si concentrados en la zona de los granos

de alita y de belita, así como el Al y Fe principalmente en la zona de la matriz. Además, se observa, aunque con menor intensidad, zonas con K, Mg, Na, S y Ti repartidas por toda la micrografía.

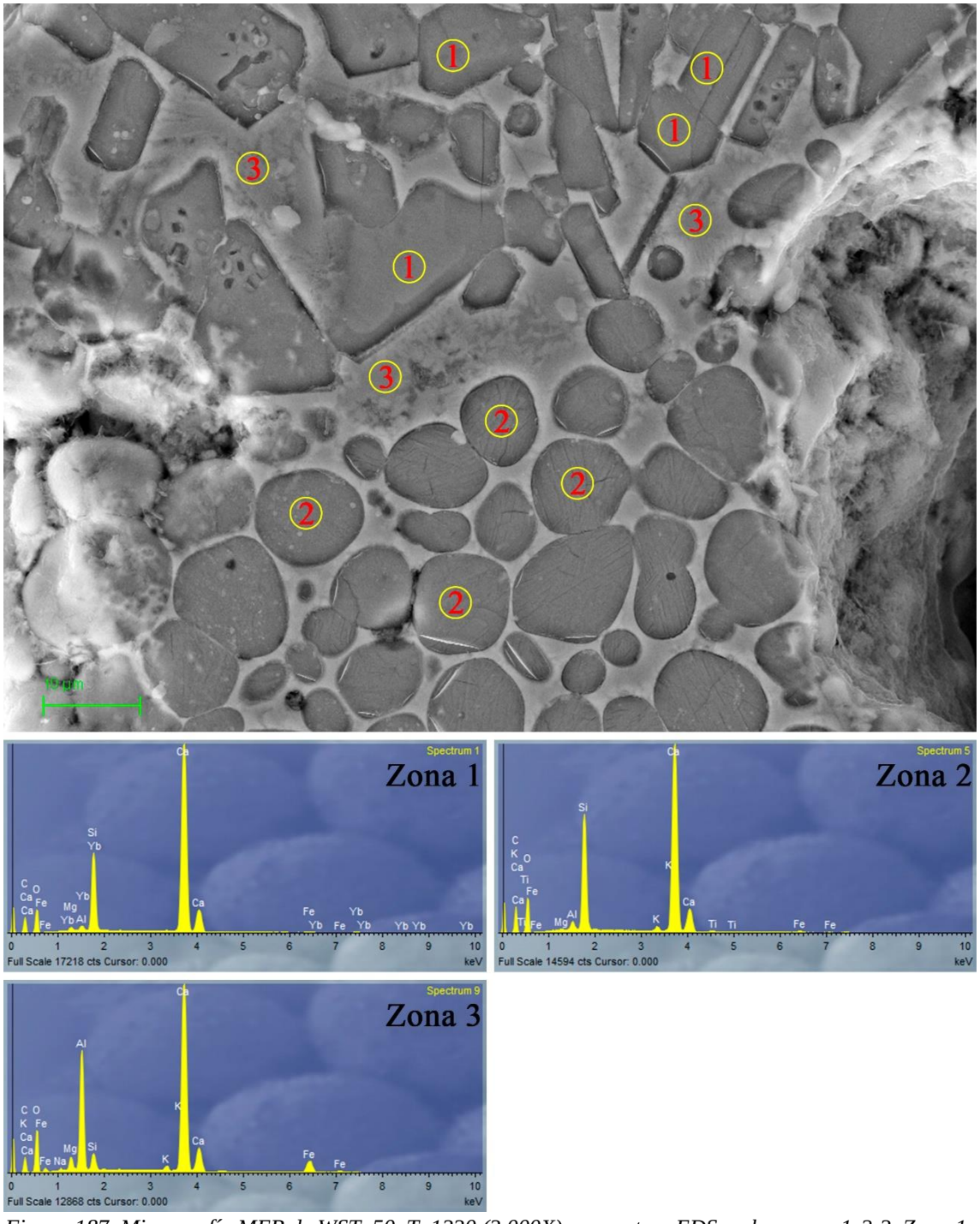


Figura 187. Micrografía MEB de WST_50_T_1330 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF.

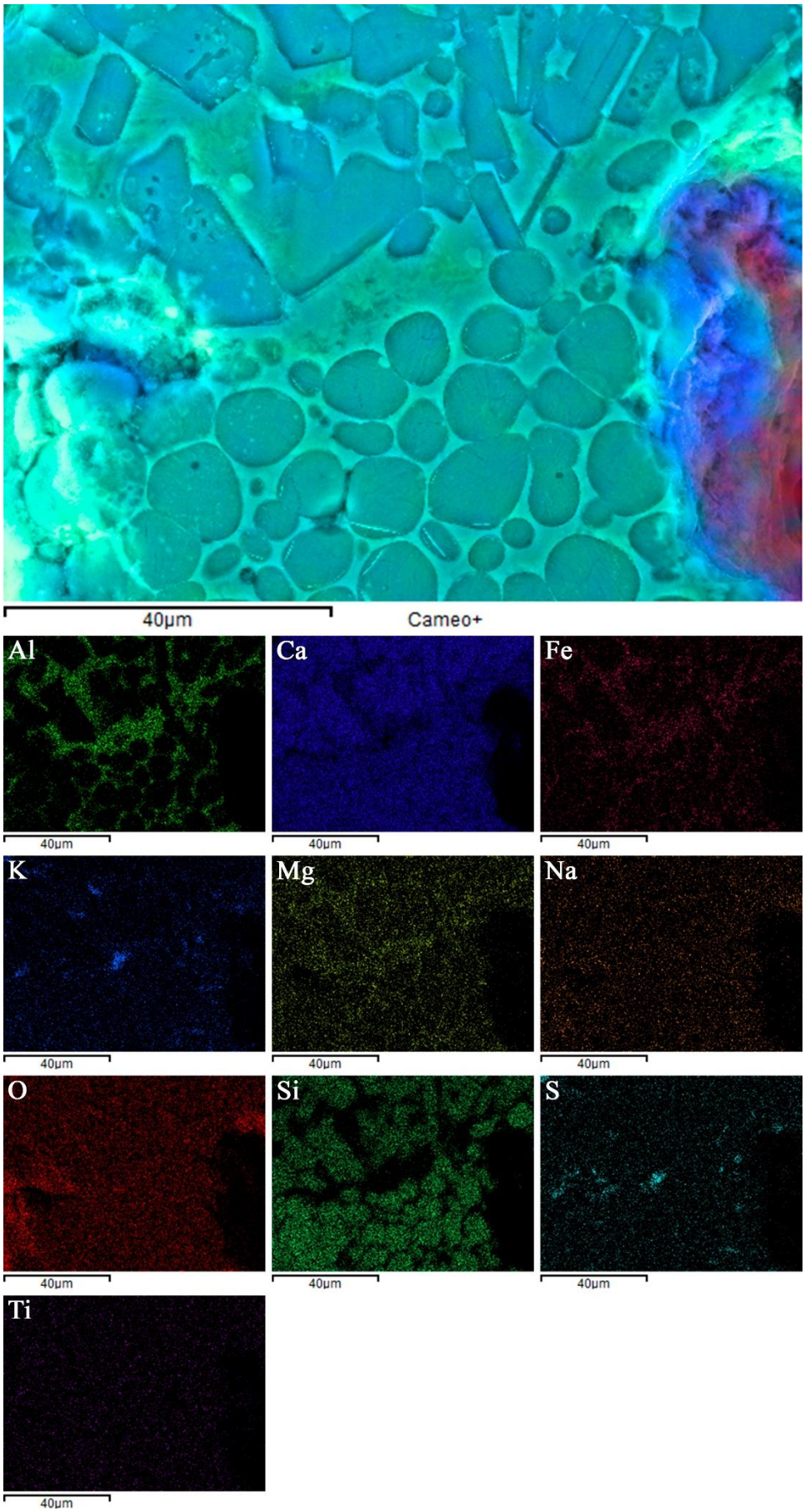


Figura 188. Micrografía MEB de WST_50_T_1330 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

En la Figura 189 y en la Tabla 56 se muestra la morfología del clínker WST_50_T_1360 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y los resultados del microanálisis EDS realizado. Al igual que sucede con el clínker WST_0_T, se observa un clínker más maduro con cristales de mayor tamaño y cristales de alita mejor definidos al aumentar la temperatura. Los cristales de alita (Zona 1) se observan principalmente en la parte central y superior de la micrografía, con hábito subhédrico e inclusiones de belita en algunos de ellos, debido a que no se ha finalizado el proceso de transformación. Los cristales de alita de menor tamaño, inferior a 10 μm, presentan caras hexagonales y aristas mejor definidas en su mayoría. Los cristales de alita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 4,01 ± 0,08. En la parte inferior de la micrografía se distinguen cristales de belita (Zona 2) redondeados y con estructura laminar multidireccional, presentando algunos de ellos microfisuras radiales y longitudinales. Se observan zonas de fusión de algunos cristales de belita. Existen cristales de belita que superan las 20 μm de diámetro. Los cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,75 ± 0,07. La matriz (Zona 3) rodea de forma homogénea a tanto a los cristales de alita como a los de belita, si bien se observa una mayor proporción en la zona central de la micrografía. Se pueden distinguir los dos componentes principales de la matriz (C_3A y C_4AF). La matriz está compuesta principalmente de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (93,74%), si bien también se observa en menor medida Na, Mg, Si, K y Ti. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 12,93 ± 0,94. En la parte central de la micrografía se observan dos zonas de porosidad.

En la Figura 190 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen el O, Ca, Si, Al y Fe como elementos con una mayor distribución. Otros elementos que aparecen en menor medida son K, Mg, Ti y Na.

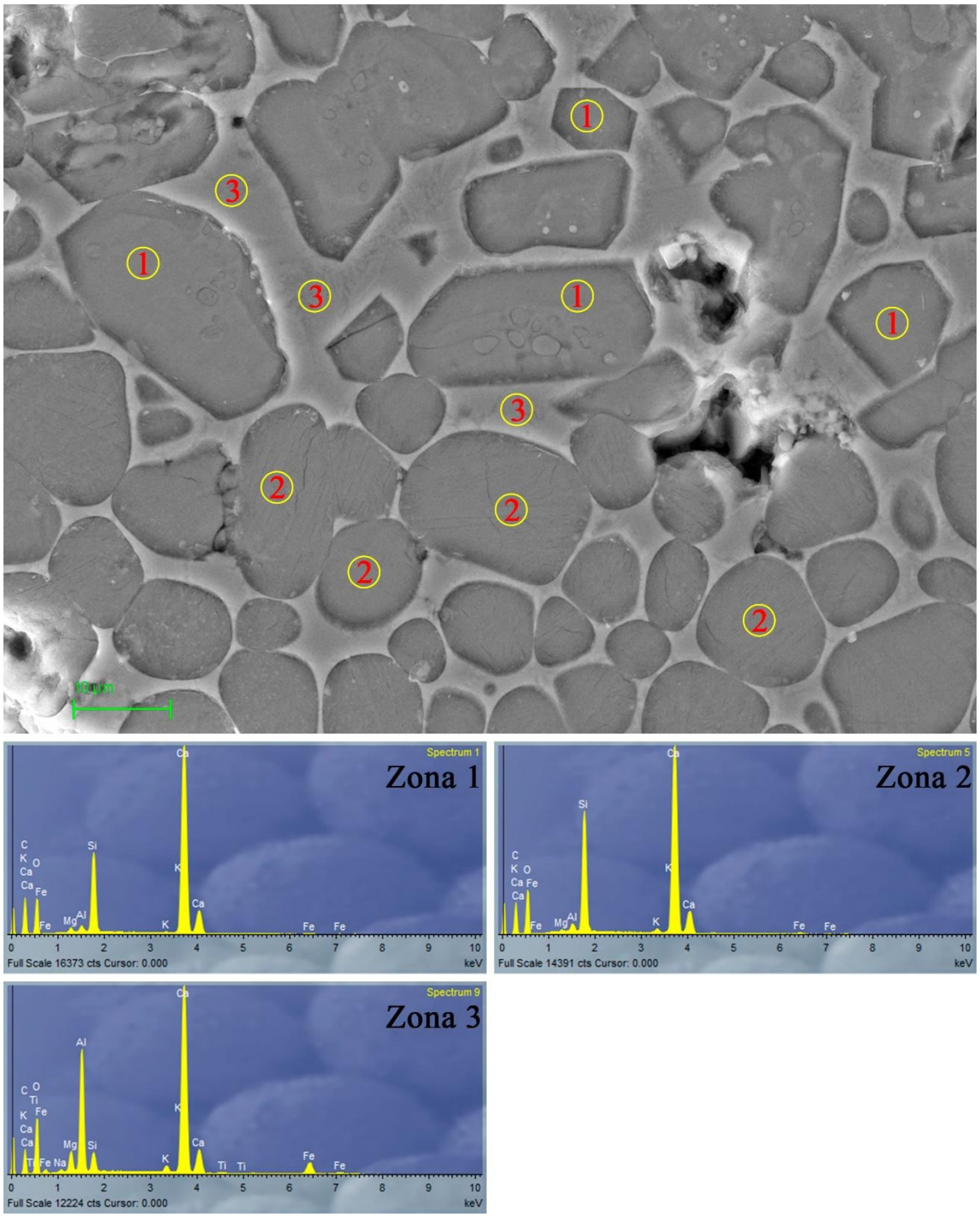


Figura 189. Micrografía MEB de WST_50_T_1360 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF.

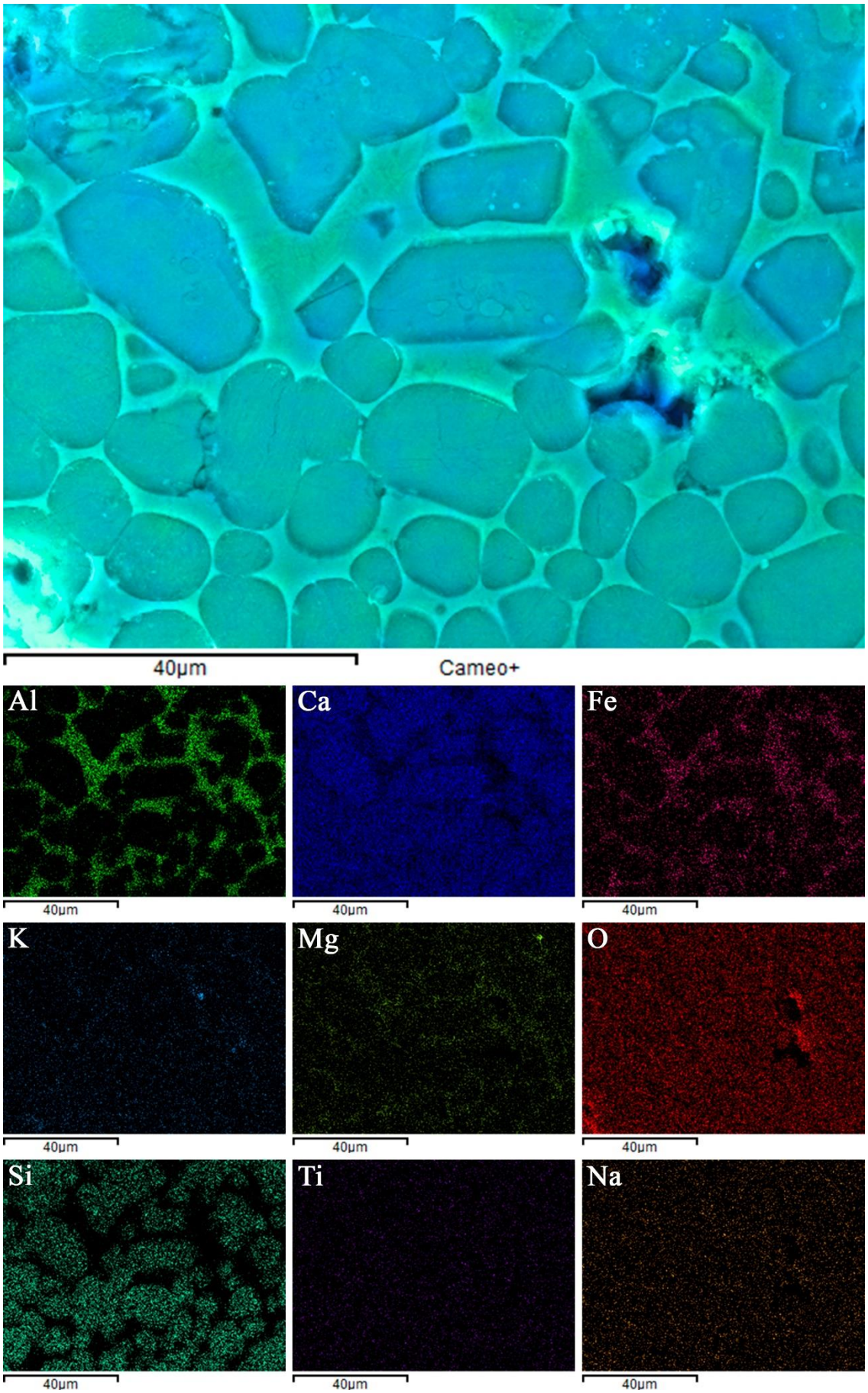


Figura 190. Micrografía MEB de WST_50_T_1360 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

En la Figura 191 y en la Tabla 57 se muestra la morfología del clínker WST_50_T_1390 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y los resultados del microanálisis EDS realizado. De forma general se observa un clínker similar al WST_50_T_1360, aunque con cristales de alita y de belita de mayor tamaño en algunos casos, y con cristales mejor definidos en su morfología y de mayor tamaño que los identificados en la muestra WST_50_T_1330. En la parte superior de la micrografía se distinguen cristales subhédricos de alita (Zona 1), con inclusiones de pequeños cristales de belita en algunos casos. Al igual que sucede en el clínker WST_50_T_1360, los cristales de alita de menor tamaño poseen caras y aristas mejor formadas que los cristales de mayor tamaño. Los cristales de alita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 3,82 ± 0,09. En la parte inferior de la micrografía se observan cristales de belita (Zona 2) redondeados, con microfisuras longitudinales, aunque a diferencia del clínker WST_50_T_1360 no se observa con tanta claridad la estructura laminar típica de la belita. Algunos de los cristales de belita de mayor tamaño superan las 20 µm de diámetro, aunque se observan tamaños heterogéneos entre ellos. Los cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,66 ± 0,06. La distribución de la matriz (Zona 3) es homogénea alrededor de todos los cristales de la micrografía y se compone de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (93,88%), si bien también se observa en menor medida la presencia de Na, Mg, Si, K, Ti y Mn. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 12,92 ± 0,27. En la esquina superior derecha de la micrografía y en la parte inferior izquierda se pueden apreciar poros de distinto tamaño.

En la Figura 192 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado en el campo de observación por MEB de la micrografía, en la que se distinguen el O, Ca, Si, Al y Fe como elementos con una mayor distribución. Se aprecia una zona puntual en la parte inferior izquierda con una mayor concentración de K y S que en el resto de la micrografía. También de observa la presencia de C, Mg, Na y Ti, aunque repartido por todo el campo de la micrografía.

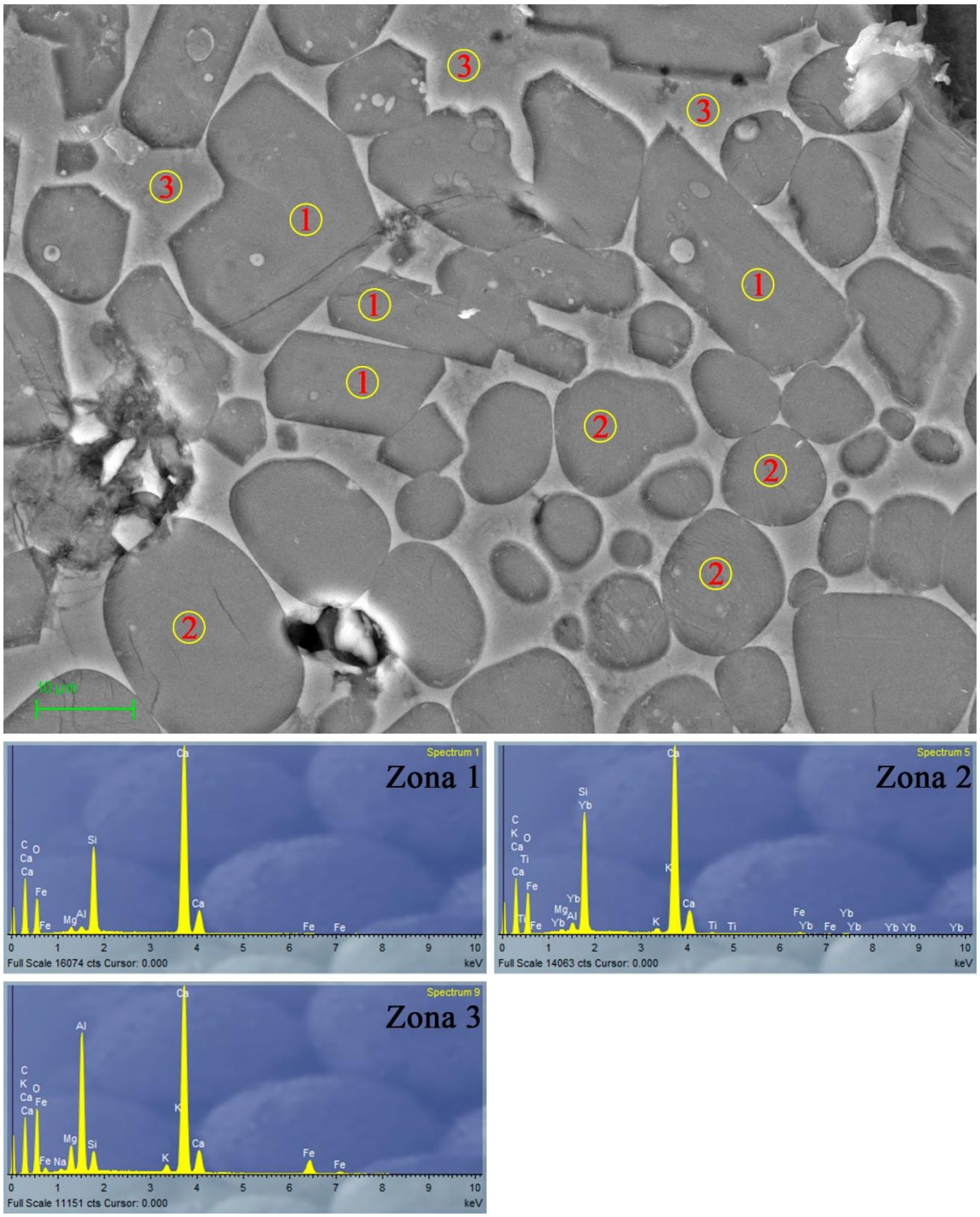


Figura 191. Micrografía MEB de WST_50_T_1390 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: C_3A+C_4AF.

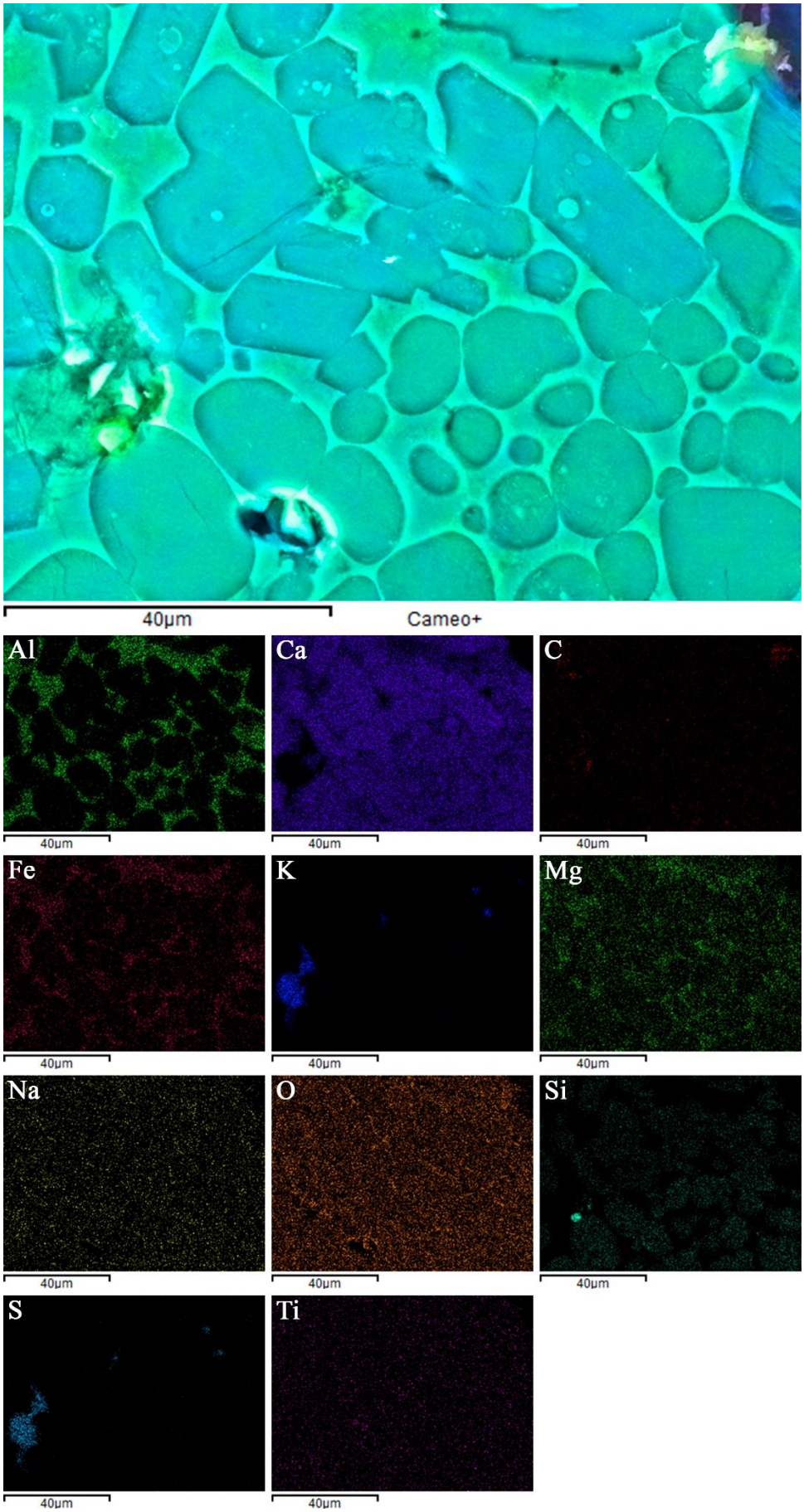


Figura 192. Micrografía MEB de WST_50_T_1390 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

Tabla 55. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 187 (WST_50_T_1330).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1 (C_3S)	2 (C_2S)	3 (C_3A + C_4AF)
O	36,88 ± 0,84	39,05 ± 1,52	38,12 ± 0,90
Na	0,00 ± 0,00	0,06 ± 0,12	0,41 ± 0,01
Mg	0,70 ± 0,09	0,26 ± 0,03	1,95 ± 0,36
Al	1,20 ± 1,03	0,90 ± 0,04	13,85 ± 0,07
Si	11,74 ± 0,44	15,20 ± 0,36	2,37 ± 0,19
K	0,15 ± 0,31	0,85 ± 0,02	1,10 ± 0,29
Ca	48,17 ± 1,22	42,33 ± 0,94	34,78 ± 2,05
Ti	0,00 ± 0,00	0,21 ± 0,14	0,22 ± 0,20
Fe	0,92 ± 0,50	0,91 ± 0,02	7,20 ± 0,59
Yb	0,26 ± 0,51	0,24 ± 0,47	0,00 ± 0,00
Ca/Si	4,10 ± 0,09	2,79 ± 0,04	14,76 ± 1,96
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 56. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 189 (WST_50_T_1360).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1 (C_3S)	2 (C_2S)	3 (C_3A + C_4AF)
O	40,99 ± 2,48	44,12 ± 1,40	41,80 ± 0,43
Na	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,35 ± 0,09
Mg	0,67 ± 0,04	0,29 ± 0,03	2,33 ± 0,55
Al	0,70 ± 0,09	0,96 ± 0,18	13,50 ± 1,30
Si	11,27 ± 0,30	14,12 ± 0,20	2,51 ± 0,37
K	0,11 ± 0,07	0,69 ± 0,07	0,87 ± 0,31
Ca	45,23 ± 1,92	38,78 ± 1,06	32,20 ± 2,69
Ti	0,00 ± 0,00	0,07 ± 0,15	0,21 ± 0,18
Fe	0,60 ± 0,09	0,77 ± 0,12	6,24 ± 0,99
Yb	0,44 ± 0,51	0,20 ± 0,40	0,00 ± 0,00
Ca/Si	4,01 ± 0,08	2,75 ± 0,07	12,93 ± 0,94
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 57. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 191 (WST_50_T_1390).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1 (C_3S)	2 (C_2S)	3 (C_3A + C_4AF)
O	42,37 ± 0,90	43,61 ± 0,57	41,70 ± 1,21
Na	0,00 ± 0,00	0,08 ± 0,16	0,33 ± 0,12
Mg	0,75 ± 0,06	0,31 ± 0,02	2,41 ± 0,39
Al	0,98 ± 0,60	0,97 ± 0,03	13,17 ± 0,54
Si	11,42 ± 0,38	14,56 ± 0,27	2,53 ± 0,19
K	0,05 ± 0,11	0,69 ± 0,04	0,68 ± 0,29
Ca	43,54 ± 0,91	38,67 ± 0,27	32,63 ± 2,13
Ti	0,00 ± 0,00	0,16 ± 0,11	0,10 ± 0,18
Mn	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,07 ± 0,12
Fe	0,70 ± 0,36	0,76 ± 0,05	6,38 ± 0,20
Yb	0,21 ± 0,41	0,19 ± 0,38	0,00 ± 0,00
Ca/Si	3,82 ± 0,09	2,66 ± 0,06	12,92 ± 0,27
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

En la Figura 193 y en la Tabla 58 se muestra la morfología del clínker WST_100_1345 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y los resultados del microanálisis EDS realizado. De forma general se pueden apreciar en el clínker WST_100_1345 diferentes líneas de pulido, en diferentes direcciones y con profundidades heterogéneas. Esto se debe a la consistencia del clínker, ya que el proceso de pulido en todas las muestras estudiadas ha sido el mismo y esta muestra es la que más defectos presenta. Este defecto hace considerar que la diferencia de temperatura entre 1.330 ºC y 1.345 ºC no es suficiente para mejorar la consistencia del clínker a niveles comparables con el resto de las dosificaciones que permitan un buen pulido de la sección. Además, no se observan cristales de alita en la micrografía y no se han encontrado en todo el estudio de la muestra pulida. En el conjunto de la micrografía se pueden observar cristales redondeados de belita (Zona 1), aunque no se distingue la estructura laminar característica. Además, el tamaño de los granos es heterogéneo, observándose cristales que superan los 20 µm de diámetro frente a otros que no superan los 5 µm. Los cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,81 ± 0,05. En este clínker se observan con mayor detalle las dos fases que componen la matriz (Zona 2). De color gris oscuro se encuentra el C_3A y de color blanco el C_4AF. Se aprecia una distribución homogénea de la matriz entre los cristales de belita, aunque por la falta de definición de los cristales es difícil en ciertas zonas diferenciar el límite de los cristales de belita de la matriz. El microanálisis EDS muestra una composición para la matriz de

O, Al, Ca y Fe como elementos principales (91,27%), si bien también se observan en menor medida Na, Mg (3,67%), Si, K y Ti. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 11,09 ± 2,77.

En la Figura 194 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen el O y el Ca como elementos con una mayor distribución, estando otros elementos, como el Si, principalmente en la zona de los granos de alita y de belita, así como el Al y Fe sobre todo en la zona de la matriz. Además, se observan, aunque con menor intensidad, zonas con la presencia de C, K, Mg, Na, S y Ti.

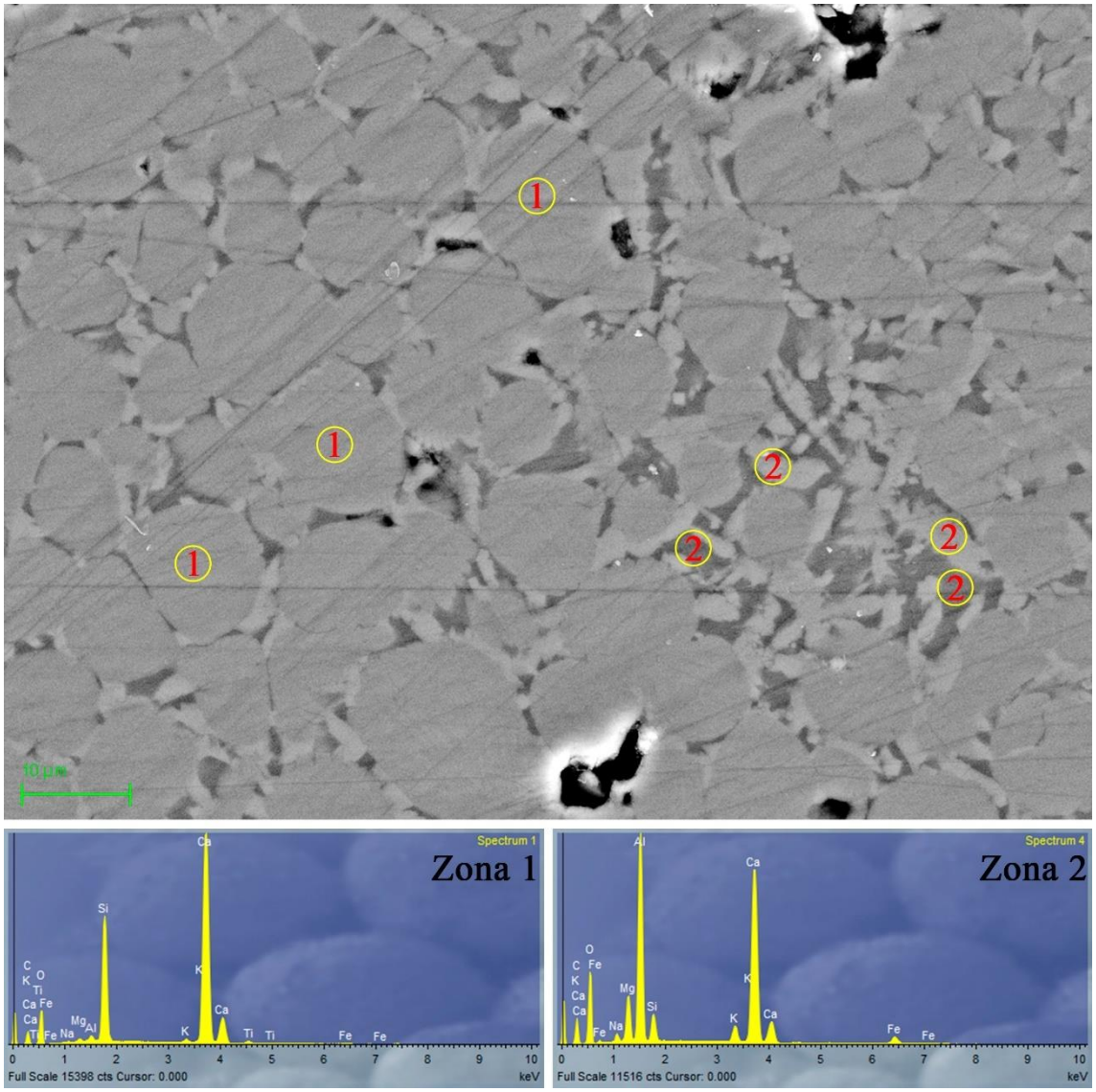


Figura 193. Micrografía MEB de WST_100_1345 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_2S y Zona 2: C_3A+C_4AF.

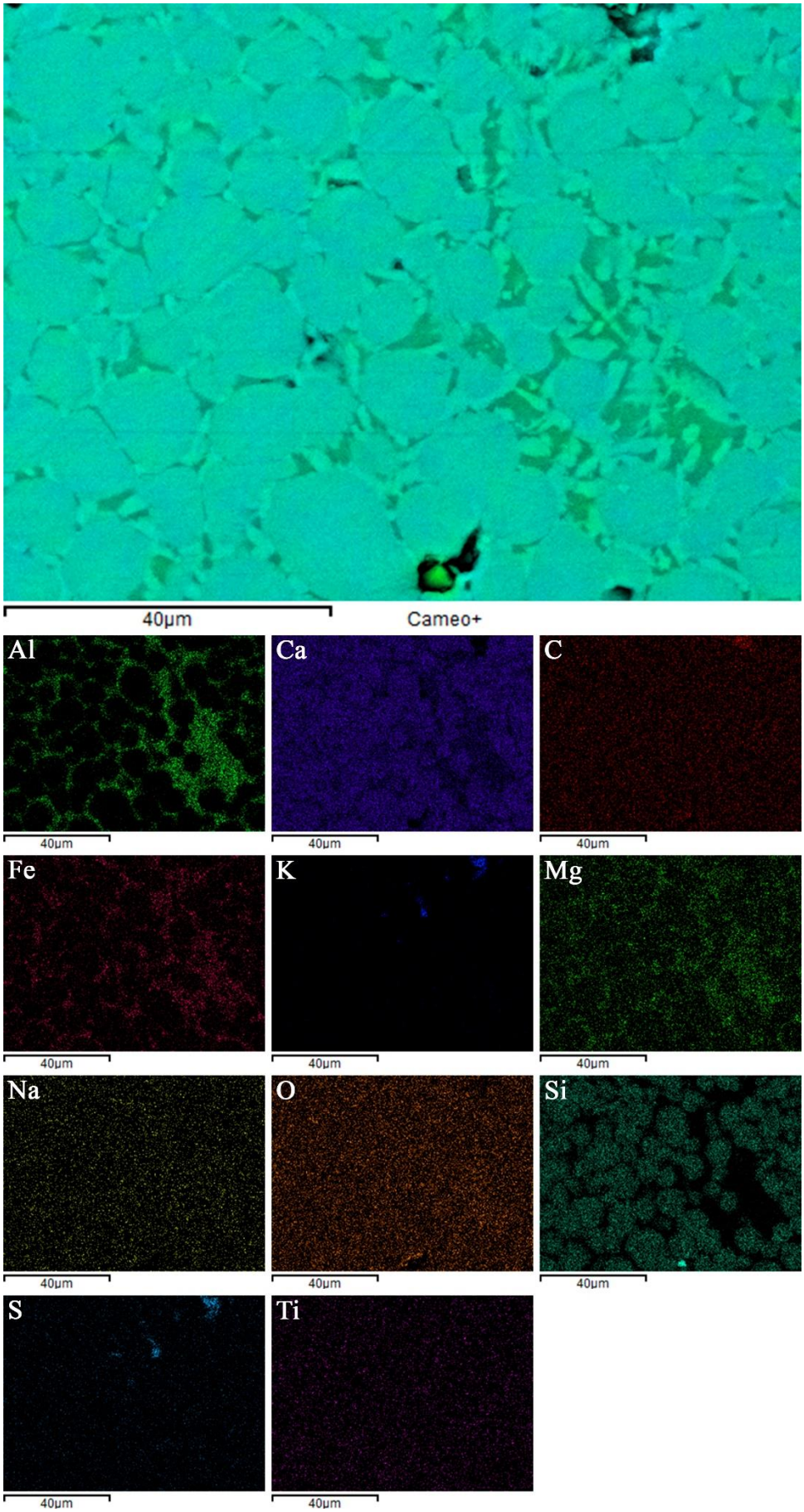


Figura 194. Micrografía MEB de WST_100_1345 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

En la Figura 195 y en la Tabla 59 se muestra la morfología del clínker WST_100_1360 mediante la micrografía representativa obtenida a 3.000X y los resultados del microanálisis EDS realizado. En este caso se observa una morfología del clínker diferente a la de dosificaciones anteriores. En primer lugar, tal y como pasaba en el estudio del clínker WST_100_1345, no se distingue la presencia de cristales de alita ni de forma visual ni mediante microanálisis EDS. A diferencia de la muestra WST_100_1345, este clínker sí ha podido pulirse con normalidad, como muestra la micrografía. Se observa un clínker con cristales de belita (Zona 1) de diferente morfología, algunos de ellos circulares y otros cristales con estructura laminar y con formación de dedos superpuestos. En el caso de un enfriamiento muy rápido del clínker a partir de 1.280 ºC, la fase α se "congela" y sus cristales poseen una superficie lisa. Por el contrario, en el caso de un enfriamiento mucho más lento, el proceso de fusión de los cristales secundarios comienza directamente después de la transformación a la fase α'_H.[283,292] A partir de la fusión la fase secundaria α'_H se precipita sobre los cristales primarios parcialmente fundidos. Este proceso puede durar hasta la sustitución total de los cristales primarios por fase secundaria α'_H que solo causa un conjunto de estrías, después de la siguiente transformación en la fase β.[283,292] Las formas conocidas como dedos superpuestos observadas en parte de los cristales de belita de este clínker WST_100_1360 responden a la fase inicial de fusión secundaria.[283] Los cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,67 ± 0,02. La matriz (Zona 2) que se observa en esta micrografía no diferencia con tanta claridad sus dos componentes principales como en el caso de la micrografía de la muestra WST_100_1345. Posee una distribución homogénea alrededor de los diferentes cristales de belita. La matriz está compuesta principalmente de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (91,58%), si bien también se observa en menor medida Na, Mg, Si, K, Ti, Cr y Mn. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 7,63 ± 1,06. Se observa que la zona estudiada se encuentra entre dos grandes poros situados en la esquina superior derecha y en la esquina inferior izquierda. En el poro inferior izquierdo se distinguen varios cristales de aristas angulosas definidas, los cuales podrían corresponder a cristales de alita, aunque no se puede confirmar puesto que no es posible realizar un correcto análisis por EDS dentro del poro.

En la Figura 196 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen el O y el Ca como elementos con una mayor

distribución. También se observa la distribución de otros elementos como Al y Fe, principalmente en la zona de la matriz, además de Si, C, K, Mg, Na, S y Ti.

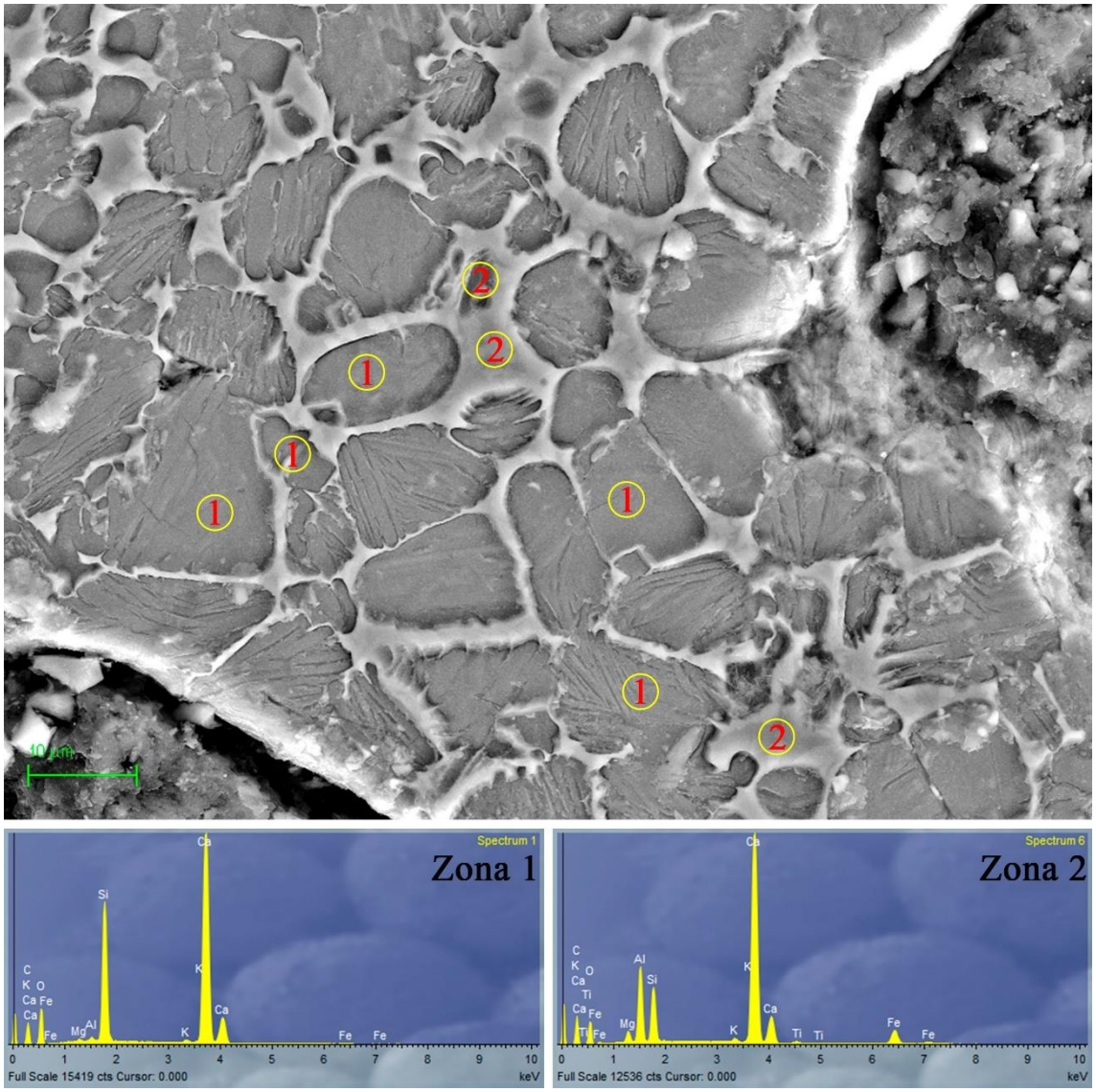


Figura 195. Micrografía MEB de WST_100_1360 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_2S y Zona 2: C_3A+C_4AF.

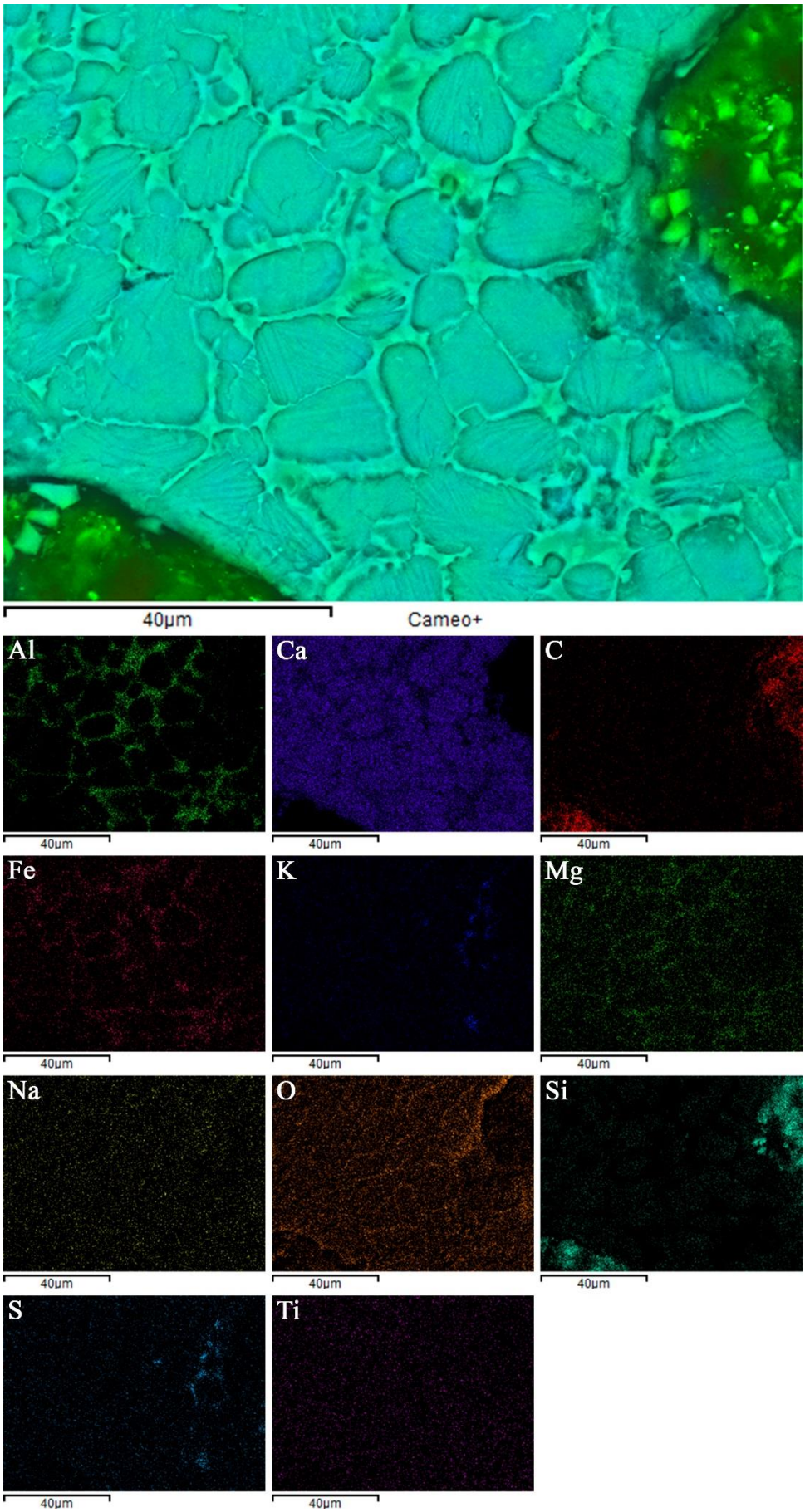


Figura 196. Micrografía MEB de WST_100_1360 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

En la Figura 197 y en la Tabla 60 se muestra la morfología del clínker WST_100_1390 mediante la micrografía obtenida a 3.000X y los resultados del microanálisis EDS realizado. En esta micrografía se observa un clínker similar al WST_100_1360, sin cristales de alita apreciables. Al igual que en el clínker anterior, se aprecian cristales de belita (Zona 1) de diferente morfología, algunos de ellos circulares y otros cristales con estructura laminar y con formación de dedos superpuestos. Hay que recordar que el procedimiento de clinkerización y enfriamiento de todos los clínkeres fabricados para las diferentes dosificaciones estudiadas ha sido el mismo. Los cristales de belita están compuestos principalmente por O, Ca y Si, con una ratio Ca/Si de 2,70 ± 0,02. La matriz (Zona 2) está compuesta por la suma de C_3A y C_4AF, pudiendo observarse su color grisáceo o blanco característico respectivamente. La distribución de la matriz entre los cristales de belita es homogénea, sin grandes zonas de acumulación diferenciales. La matriz está compuesta principalmente de O, Al, Ca y Fe como elementos principales (92,08%), si bien también se observan en menor medida Na, Mg, Si, K y Ti. La ratio Ca/Si en el caso de la matriz es de 11,16 ± 1,17. Se observan diferentes zonas porosas distribuidas por la micrografía, aunque de un tamaño inferior a 10 μm.

En la Figura 198 se muestra el mapeo elemental por EDS realizado a la micrografía, en la que se distinguen el O y el Ca como elementos con una mayor distribución. Se observa de forma nítida cómo el Si se encuentra distribuido, principalmente, en las zonas de los cristales de belita, mientras que el Al y Fe se concentran en la matriz. Además, se detectan zonas con la presencia de C, K, Mg, Na, S y Ti distribuidas por toda la micrografía.

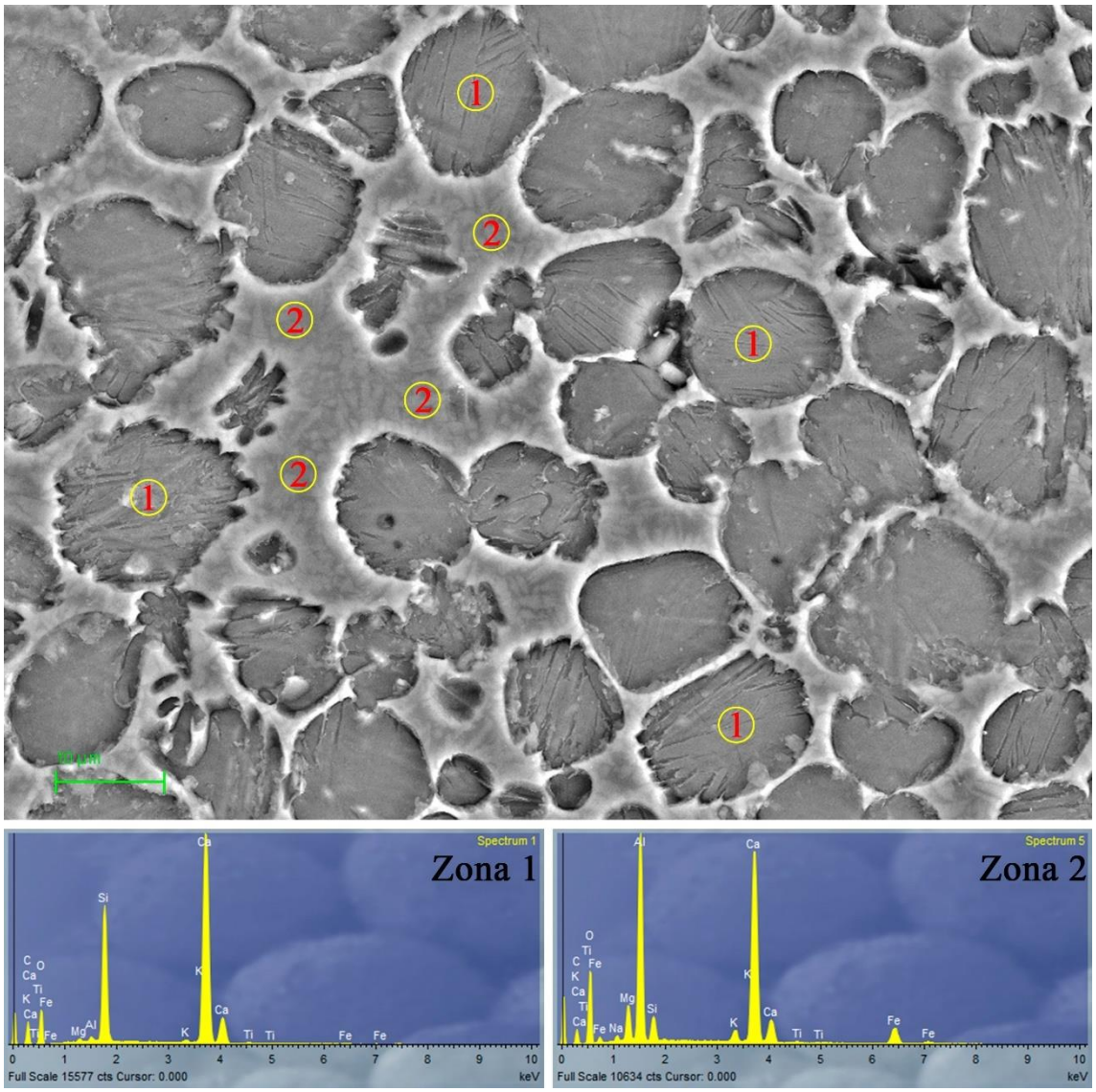


Figura 197. Micrografía MEB de WST_100_1390 (3.000X) y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_2S y Zona 2: C_3A+C_4AF.

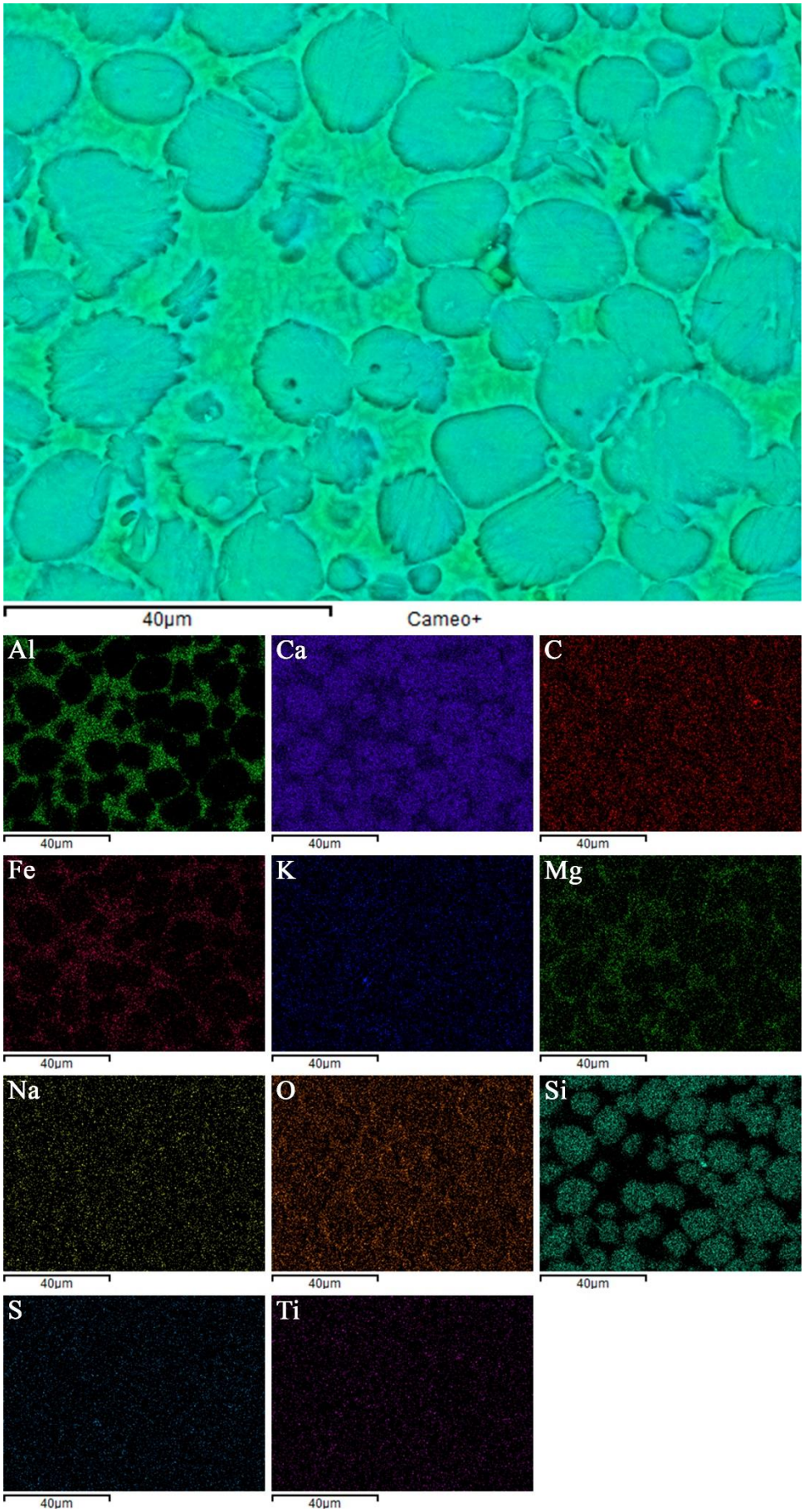


Figura 198. Micrografía MEB de WST_100_1390 (3.000X) y mapeo elemental por EDS.

Tabla 58. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 193 (WST_100_1345).

Elementos (% en peso)	Zona	
	1 (C_2S)	2 (C_3A + C_4AF)
O	38,70 ± 0,71	40,46 ± 1,13
Na	0,07 ± 0,12	0,72 ± 0,38
Mg	0,37 ± 0,04	3,67 ± 0,93
Al	0,56 ± 0,03	16,81 ± 1,71
Si	15,39 ± 0,30	2,67 ± 0,38
K	0,53 ± 0,07	1,52 ± 0,55
Ca	43,19 ± 0,27	28,83 ± 2,58
Ti	0,40 ± 0,35	0,17 ± 0,21
Fe	0,52 ± 0,07	5,17 ± 2,23
Yb	0,28 ± 0,48	0,00 ± 0,00
Ca/Si	2,81 ± 0,05	11,09 ± 2,77
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 59. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 195 (WST_100_1360).

Elementos (% en peso)	Zona	
	1 (C_2S)	2 (C_3A + C_4AF)
O	39,61 ± 1,81	39,60 ± 1,61
Na	0,04 ± 0,10	0,39 ± 0,38
Mg	0,32 ± 0,07	2,72 ± 0,77
Al	0,57 ± 0,23	13,31 ± 2,58
Si	15,89 ± 0,48	4,29 ± 0,92
K	0,44 ± 0,11	0,74 ± 0,35
Ca	42,51 ± 1,28	32,05 ± 2,95
Ti	0,13 ± 0,18	0,28 ± 0,26
Cr	0,09 ± 0,12	0,00 ± 0,00
Fe	0,40 ± 0,09	6,62 ± 1,27
Ca/Si	2,67 ± 0,02	7,63 ± 1,06
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 60. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 197 (WST_100_1390).

Elementos (% en peso)	Zona	
	1 (C_2S)	2 (C_3A + C_4AF)
O	38,28 ± 0,88	40,01 ± 0,50
Na	0,00 ± 0,00	0,66 ± 0,18
Mg	0,33 ± 0,02	3,20 ± 0,28
Al	0,46 ± 0,09	17,43 ± 1,37
Si	16,19 ± 0,14	2,55 ± 0,12
K	0,42 ± 0,05	1,28 ± 0,40
Ca	43,78 ± 0,64	28,35 ± 1,87
Ti	0,13 ± 0,15	0,26 ± 0,17
Fe	0,42 ± 0,08	6,29 ± 0,70
Ca/Si	2,70 ± 0,02	11,16 ± 1,17
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

3.3.5. Conclusión de los resultados obtenidos a diferentes temperaturas. Selección del clínker.

Una vez realizados los ensayos a los clínkeres fabricados, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las diferentes temperaturas de clinkerización para un mismo crudo de cemento, en este apartado se concluye cuál de ellos posee las características necesarias para continuar con la fabricación y el estudio del clínker de cemento final y el posterior estudio y análisis del cemento de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico. En la Tabla 61 se muestra el resumen de los ensayos realizados a cada clínker con resultados satisfactorios (✓), los que no han superado los criterios de calidad mínimos exigidos en este estudio (X) y los que, por motivos justificados, no se han podido realizar (-).

Tabla 61. Resultado satisfactorio (✓), no satisfactorio (X) o no realizado (-) para los ensayos de los diferentes tipos de clínker.

Clínker	DRXP	% CaO libre	Microscopía óptica	MEB/EDS
WST_0_A_1300	X	✓	-	-
WST_0_A_1330	X	✓	-	-
WST_0_A_1360	X	✓	-	-
WST_0_A_1390	X	✓	X	-
CHM_2.5_A_1360	X	✓	-	-
CHM_2.5_A_1390	X	✓	X	-
MRM_2.5_A_1360	X	✓	-	-
MRM_2.5_A_1390	X	✓	X	-
MRM_5_A_1390	X	✓	X	-
WST_0_SN_1330	X	X	-	-
WST_0_SN_1360	X	X	-	-
WST_0_SN_1390	X	X	-	-
WST_0_SN_1420	X	X	X	-
WST_0_T_1330	X	✓	✓	X
WST_0_T_1360	✓	✓	✓	✓
WST_0_T_1390	✓	✓	✓	✓
WST_50_T_1330	X	✓	✓	✓
WST_50_T_1360	✓	✓	✓	✓
WST_50_T_1390	✓	✓	✓	✓
WST_100_1330	X	✓	-	-
WST_100_1345	✓	✓	✓	X
WST_100_1360	✓	✓	✓	✓
WST_100_1390	✓	✓	✓	✓

Para los clínkeres fabricados con caliza ANAYA (C_A), tanto los fabricados solo a base de materias primas (WST_0) como los fabricados con adiciones de chamota (CHM) y mármol (MRM) a diferentes porcentajes, el ensayo de DRXP presenta unos resultados no satisfactorios. Principalmente, esto se debe a la presencia de periclasa (MgO) en grandes cantidades por la utilización de C_A en la composición del crudo. El ensayo del cálculo del porcentaje de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar para estos clínkeres se encuentra por debajo de los valores permitidos, por lo que es correcto, pero el ensayo de DRXP elimina directamente el posterior estudio de estos clínkeres.

El ensayo de observación mediante microscopía óptica de luz reflejada de una selección de estos clínkeres a la temperatura de 1.390 ºC indica que las fases del cemento formadas en el proceso de clinkerización no poseen las características correctas, además de que se constata la presencia de partículas de periclasa. Debido a que en estos tres primeros ensayos se descarta la utilización futura de estas formulaciones de clínker, no

se efectúa el estudio mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas (MEB/EDS).

Para los clínkeres fabricados con caliza SANTO NICASIO 1 (C_SN_1), y teniendo en cuenta la evolución en los resultados de los clínkeres fabricados con C_A con la adición de subproductos industriales en estos porcentajes, se estudian inicialmente los crudos fabricados solo a base de materias primas a las temperaturas de 1.330 ºC, 1.360 ºC, 1.390 ºC y 1.420 ºC siendo fabricado, como se ha indicado anteriormente, el clínker a esta última temperatura para estudiar el comportamiento frente al ensayo del % de óxido de calcio libre. Según el ensayo de DRXP, todos los clínkeres de esta composición estudiados presentan periclasa y óxido de calcio libre, por lo que el ensayo no indica unas características mineralógicas correctas del clínker para ninguna de las temperaturas. El ensayo del cálculo del porcentaje de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar para estos clínkeres muestra una evolución en la disminución del % de cal libre con la temperatura, aunque en todos los casos es muy superior a los valores permitidos. Por tanto, no es correcto, eliminando definitivamente el posterior estudio de estos clínkeres.

Para comprobar las características del clínker con el ensayo de observación mediante microscopía óptica de luz reflejada, se estudia el clínker fabricado a la temperatura más alta, 1.420 ºC, ya que es el que menos % de cal libre presenta. Los resultados obtenidos para este clínker no superan las características de calidad mínimas necesarias, además de que se corrobora la presencia de cal libre y periclasa. Debido a estos resultados, se descarta continuar con el estudio del resto de crudos diseñados con C_SN_1 y no se efectúa el estudio mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas (MEB/EDS) de los ya fabricados sin subproductos industriales.

Para los clínkeres fabricados con caliza TITAN (C_T), tanto para los diseñados sin subproductos industriales (WST_0_T) como para los diseñados con un 50% de estos (WST_50_T), los resultados son similares en relación a las temperaturas de clinkerización. El ensayo de DRXP muestra que el clínker fabricado a 1.330 ºC para las dos formulaciones (WST_0_T_1330 y WST_50_T_1330) no es correcto por la presencia de γ-C_2S. En los clínkeres fabricados a temperaturas superiores no se observa su presencia, por lo que la temperatura de 1.330 ºC para estos tipos de formulaciones queda descartada. El ensayo del cálculo del porcentaje de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar muestra unos resultados correctos para los seis clínkeres, si bien el clínker

WST_0_T_1330 posee un valor ligeramente superior y, además, la diferencia entre las otras dos temperaturas para los dos tipos de clínkeres no es determinante en este ensayo.

En el ensayo de microscopía óptica de luz reflejada se observan seis clínkeres correctos, si bien las temperaturas de 1.360 ºC y 1.390 ºC generan un clínker más "maduro", con mejor formación de los cristales de silicatos que la temperatura de 1.330 ºC, pero sin una gran diferencia entre estas dos temperaturas.

En el ensayo de MEB/EDS del clínker WST_0_T se observa una gran diferencia en el tipo de cristales formados y el tamaño de los mismos entre la temperatura de 1.330 ºC y las temperaturas de 1.360 ºC y 1.390 ºC. Esta diferencia, sobre todo en los cristales de belita y en la zonificación que poseen para el clínker WST_0_T_1330 hace que se descarte. Para las dos temperaturas superiores no se observan grandes diferencias ni en las micrografías ni en el análisis EDS. En el caso del clínker WST_50_T, también se observa un clínker más maduro en el estudio de las temperaturas de 1.360 ºC y 1.390 ºC frente a 1.330 ºC. Las diferencias entre las dos temperaturas superiores son mínimas, con cristales bien formados tanto para la alita como para la belita, aunque para los dos clínkeres los cristales de menor tamaño de alita poseen caras y aristas más definidas que los cristales de mayor tamaño. En este caso, al igual que pasa con los resultados del clínker WST_0_T, el análisis EDS muestra resultados muy parecidos para las dos temperaturas, sin diferencias apreciables y además con unas desviaciones típicas calculadas muy bajas, por lo que este análisis tampoco genera diferencias que favorezcan al clínker WST_50_T_1390 frente al WST_50_T_1360. Debido a que la temperatura de 1.330 ºC queda descartada por los resultados del ensayo de DRXP para los dos tipos de clínkeres y a que no se observan grandes diferencias, siendo en los dos casos correctos los resultados obtenidos, entre las temperaturas de 1.360 ºC y 1.390 ºC, se seleccionan de forma definitiva los clínkeres WST_0_T_1360 y WST_50_T_1360. Al ser los resultados similares y para producir un eco-cemento más "verde", con menores emisiones de gases de efecto invernadero y con menores costos de energía, prevalece el clínker fabricado a menor temperatura para continuar con su estudio en los dos casos.

Para los clínkeres fabricados solo a base de subproductos industriales (WST_100), el ensayo de DRXP muestra que el clínker fabricado a 1.330 ºC no es correcto por la presencia de γ-C_2S, por lo que esta temperatura queda descartada, sin observarse la presencia de este polimorfo de la fase belita en el resto de las temperaturas. El ensayo del cálculo del porcentaje de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar muestra unos

resultados correctos para los cuatro clínkeres, si bien el clínker WST_100_1360 posee el valor más bajo y el clínker WST_100_1345 el más alto. En el ensayo de microscopía óptica de luz reflejada, solo realizado a las temperaturas de 1.345 ºC, 1.360 ºC y 1.390 ºC, se observan tres clínkeres correctos, aunque las temperaturas de 1.360 ºC y 1.390 ºC, como sucede con las formulaciones WST_0_T y WST_50_T, generan un clínker más "maduro" con mejor formación de los cristales de silicatos.

El estudio mediante MEB/EDS muestra una gran diferencia entre el clínker fabricado a 1.345 ºC y los fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC, descartando el primero de ellos por la dificultad para pulir la muestra y el tipo de cristales de belita identificados. Los resultados obtenidos para las muestras WST_100_1360 y WST_100_1390 muestran dos clínkeres equivalentes, tanto morfológicamente como, por el análisis EDS, con relaciones Ca/Si en los cristales de belita y con distribución de elementos en la matriz muy parecidas. En el clínker WST_100_1360 se ha identificado visualmente la presencia de alita, aunque no se ha podido asegurar mediante el análisis de EDS, mientras que en el clínker WST_100_1390 no se ha identificado, aunque al ser una temperatura superior y por los resultados del resto de ensayos, se conoce también la presencia de alita en este clínker. Debido a que la temperatura de 1.330 ºC queda descartada por los resultados del ensayo de DRXP, a que el mejor resultado en el ensayo del % de cal libre se obtiene para la temperatura de 1.360 ºC y que, tanto en el resultado de microscopía óptica de luz reflejada como en el ensayo de MEB/EDS, no se observa una gran diferencia entre los clínkeres fabricados a 1.360 ºC y 1.390 ºC, se selecciona el clínker WST_100_1360 para continuar su estudio. Al igual que en los clínkeres WST_0_T y WST_50_T, a resultados similares se selecciona el clínker fabricado a una temperatura inferior para producir un eco-cemento más "verde", con menores emisiones de gases de efecto invernadero y con menor coste relativo de energía. Por tanto, se concluye que los clínkeres elegidos para realizar el estudio en profundidad de los mismos y del cemento fabricado con ellos son WST_0_T_1360, WST_50_T_1360 y WST_100_1360.

3.4. Clinkerización final a temperatura óptima.

Una vez que se han estudiado las características de los clínkeres de cemento fabricados a diferentes temperaturas para los crudos diseñados y que se ha elegido la temperatura óptima de clinkerización para obtener las mejores características técnicas y

de eco-diseño de los mismos, se procederá, en este apartado, a exponer los resultados de la clinkerización en gran producción. Se realiza un control de calidad del clínker mediante el cálculo de la composición química, expresada en óxidos, por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), la determinación del contenido de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar para comprobar que se mantienen las características del clínker estudiadas en la sección "3.3. Estudio y determinación de la temperatura de clinkerización óptima", se realiza el cálculo de la densidad del clínker de cemento, se determina su pH, el tiempo de molienda necesario y el área superficial específica del clínker de cemento mediante el método de permeabilidad al aire (método Blaine), se estudia la morfología del clínker mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas (MEB/EDS), se realiza el análisis de las fases del clínker mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y, finalmente, se evalúa la lixiviación de los componentes inorgánicos del clínker mediante el ensayo TCLP de la US-EPA.[232]

Indicar que la nomenclatura de los clínkeres finales fabricados en grandes cantidades se determina añadiendo a la nomenclatura utilizada para el clínker y la temperatura de clinkerización la letra F de final, quedando las tres denominaciones como se muestra en la Tabla 62.

Tabla 62. Nomenclatura de los clínkeres finales.

Crudo	Temperatura de clinkerización (ºC)	Nomenclatura del clínker final
WST_0_T	1.360	WST_0_T_1360_F
WST_50_T	1.360	WST_50_T_1360_F
WST_100	1.360	WST_100_1360_F

3.4.1. Composición química (FRX).

Los resultados de la composición química de los tres clínkeres finales, expresados en óxidos, determinada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), así como la pérdida por ignición (LOI), se presentan en la Tabla 63.

Se comprueba de esta forma que la fabricación del clínker final en mayores cantidades no afecta a la composición diseñada mediante los cálculos de la hoja de Microsoft Excel® (Tabla 44 y 48).

Tabla 63. Composición química (FRX, % peso) de los clínkeres finales.

	WST_0_T_1360_F	WST_50_T_1360_F	WST_100_1360_F
Al_2O_3	5,02	5,39	6,00
CaO	60,89	61,14	59,01
SiO_2	26,51	25,95	26,80
Fe_2O_3	2,56	2,41	2,44
Na_2O	0,14	0,22	0,32
K_2O	1,37	1,45	1,60
MgO	1,41	1,29	1,20
SO_3	0,10	0,60	1,20
TiO_2	0,26	0,31	0,36
P_2O_5	0,09	0,07	0,06
MnO	0,11	0,06	0,02
Zr (ppm)	0,00	143,00	155,00
Cl (ppm)	144,00	215,00	175,00
Cr (ppm)	147,00	116,00	157,00
Sr (ppm)	674,90	460,60	287,80
Ni (ppm)	56,00	45,00	61,00
Cu (ppm)	58,00	80,00	102,00
Zn (ppm)	70,00	47,00	77,00
Ba (ppm)	231,00	200,00	375,00
Rb (ppm)	41,00	47,00	57,00
Y (ppm)	13,00	19,00	19,00
LOI	1,42	1,01	0,88

De forma general, los resultados del ensayo de FRX coinciden con los calculados en la sección (2) “mezcla calcinada” de la Tabla 44, para el caso del clínker WST_0_T_1360_F y WST_50_T_1360_F, así como de la Tabla 48 para el clínker WST_100_1360_F. En el caso del clínker WST_0_T_1360_F, las mayores variaciones se producen en la composición de SiO_2 (+1,42% aproximadamente en FRX), Al_2O_3 (-0,46% aproximadamente en FRX), CaO (-0,38% aproximadamente en FRX), Fe_2O_3 (-0,20% aproximadamente en FRX) y LOI (+1,42% aproximadamente en FRX). El resto de los óxidos posee una variación inferior al ± 0,1%.

Para el clínker WST_50_T_1360_F, las mayores variaciones se producen en la composición de SiO_2 (+1,97% aproximadamente en FRX), CaO (+1,41% aproximadamente en FRX), Al_2O_3 (-0,84% aproximadamente en FRX), Fe_2O_3 (-0,51% aproximadamente en FRX), SO_3 (-0,23% aproximadamente en FRX) y LOI (+1,01% aproximadamente en FRX). El resto de los óxidos posee una variación inferior al ± 0,1%.

Finalmente, para el clínker WST_100_1360_F las mayores variaciones se producen en la composición de SiO_2 (+3,92% aproximadamente en FRX), CaO (+0,91% aproximadamente en FRX), Al_2O_3 (-1,07% aproximadamente en FRX), Fe_2O_3 (-0,73% aproximadamente en FRX), SO_3 (-0,62% aproximadamente en FRX), K_2O (+0,21% aproximadamente en FRX), Na_2O (+0,11% aproximadamente en FRX) y LOI (+0,88% aproximadamente en FRX). El resto de los óxidos posee una variación inferior al ± 0,1%.

3.4.2. Determinación del porcentaje de óxido de calcio libre.

Los resultados para los clínkeres finales del análisis del porcentaje de óxido de calcio libre (cal libre) sin reaccionar, determinado por el método del etilenglicol,[227] se muestran en la Figura 199. En ella se puede comprobar cómo varía el porcentaje de cal libre para el mismo clínker con la diferencia de su fabricación en pequeñas cantidades (Figura 164) o en gran producción. Para el clínker WST_0_T_1360_F el resultado es de 0,43 ± 0,01%, mientras que este porcentaje disminuía hasta el 0,25 ± 0,01% para la producción en pequeñas cantidades de WST_0_T_1360 (Figura 164). En el caso del clínker WST_50_T_1360_F, el resultado es de 0,52 ± 0,01%, disminuyendo este porcentaje hasta 0,11 ± 0,01% para la producción en pequeñas cantidades de WST_50_T_1360 (Figura 164). Finalmente, el resultado para el clínker WST_100_1360_F es de 0,24 ± 0,01%, aumentando ligeramente hasta el 0,28 ± 0,01% para el clínker WST_100_1360 en pequeñas cantidades de producción (Figura 164). Por tanto, se comprueba cómo para los clínkeres finales fabricados con C_T en su composición el porcentaje de cal libre aumenta con la producción final a mayor cantidad, mientras que para el clínker fabricado solo con subproductos industriales el porcentaje disminuye de forma mínima. Se puede comprobar cómo en todos los casos el porcentaje de óxido de calcio libre sin reaccionar es inferior al 1%, lo que indica que el proceso de clinkerización ha terminado o se encuentra próximo a hacerlo y, por tanto, se puede continuar con el proceso. Recordar que el exceso de óxido de calcio libre sin reaccionar produce efectos como son una expansión de volumen, un mayor tiempo de fraguado o incluso menores resistencias mecánicas.

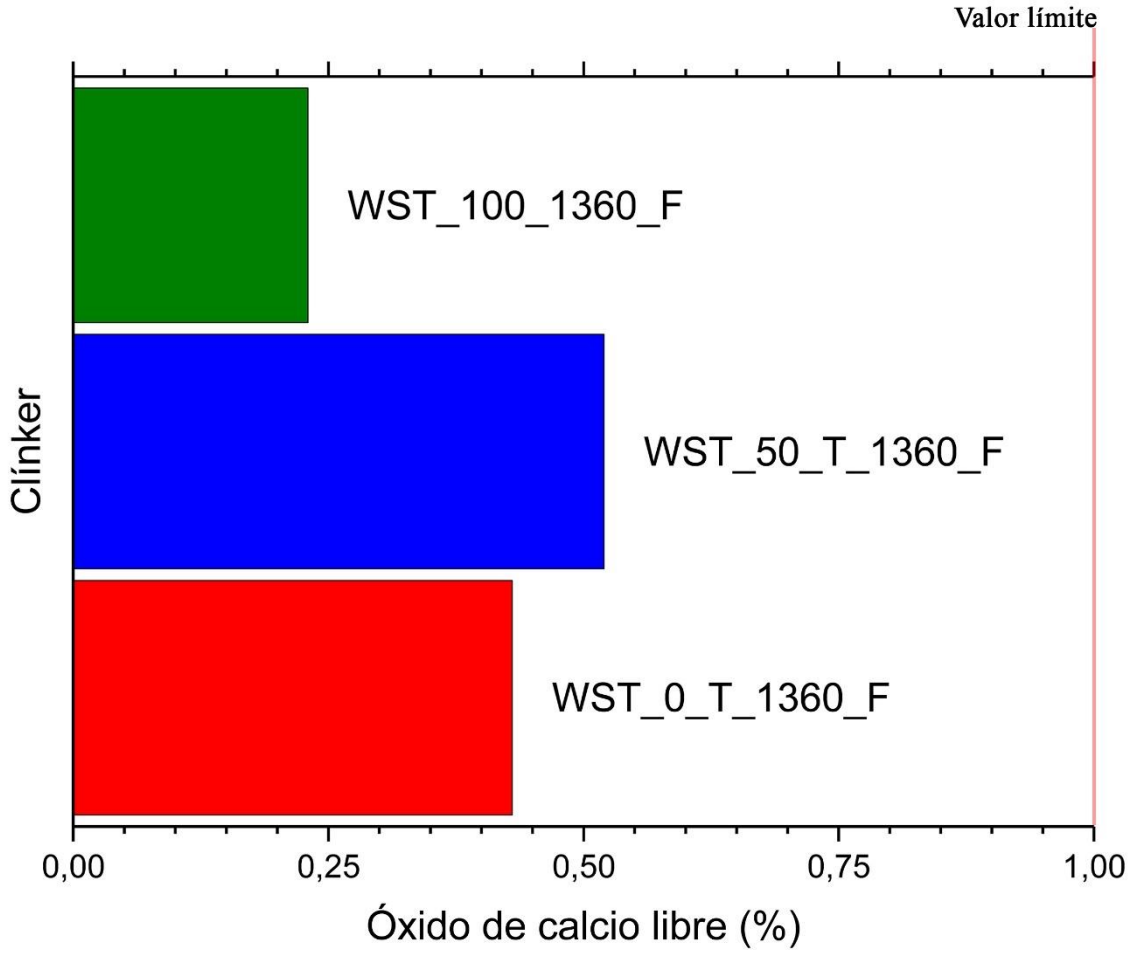


Figura 199. Comparación del porcentaje de óxido de calcio (%) libre de los clínkeres finales.

3.4.3. Determinación del pH.

El pH de los clínkeres finales, determinado por triplicado mediante un peachímetro de laboratorio, corresponde a los resultados indicados en la Tabla 64. Según la ficha de datos de seguridad para el producto "clínker de cemento Portland",[294,295] el pH del clínker de cemento Portland debe ser básico entre 11 y 13,5. De esta forma se comprueba que los tres clínkeres fabricados (WST_0_T_1360_F, WST_50_T_1360_F y WST_100_1360_F) poseen valores de pH dentro de los valores exigidos al clínker de cemento Portland, siendo los tres valores superiores a 13.

Tabla 64. Resultados de la determinación del pH de los clínkeres finales.

	pH
WST_0_T_1360_F	13,12 ± 0,11
WST_50_T_1360_F	13,33 ± 0,07
WST_100_1360_F	13,47 ± 0,03

3.4.4. Determinación de la densidad real.

Los resultados de la determinación de la densidad real para los clínkeres finales, según la norma UNE 80103:2013,[229] se muestran en la Tabla 65.

En la sección "1.1.6. Pasta de cemento hidratada", se analizaron las diferentes fases que componen el clínker, estableciendo para el C_3S una densidad que varía entre 3,13 g/cm^3 y 3,55 g/cm^3[28,296,297] y para la fase alotrópica β-C_2S una densidad que varía entre 3,31 g/cm^3 y 3,36 g/cm^3.[28,296,298]

De forma general, se puede comprobar que la densidad en los tres tipos de clínkeres fabricados es equivalente, con pequeñas diferencias de 0,010 g/cm^3 entre el clínker que posee mayor densidad (WST_0_T_1360_F) y el que posee menor densidad (WST_100_1360_F). Al ser las diferencias tan mínimas, no se puede establecer una relación directa sobre la influencia de la utilización de materias primas o de subproductos industriales. Además, se puede comprobar esta influencia para una misma temperatura de clinkerización, como es el caso de los tres clínkeres finales estudiados, ya que la densidad puede variar en mayor medida si se modifica la temperatura de clinkerización. En comparación con el cemento Portland ordinario (CPO), la densidad comúnmente asumida es de 3,15 g/cm^3, por lo que nuestros clínkeres fabricados tienen una densidad ligeramente superior.[299,300] Hay que tener en cuenta que la densidad indicada para el cemento Portland ordinario (CPO) es para la mezcla de polvo de clínker de cemento Portland más yeso como regulador de fraguado, por lo que la comparación con nuestros clínkeres obtenidos en condiciones de laboratorio no puede ser directa ya que nuestros clínkeres no poseen yeso: se está comparando cemento frente a clínker.

Tabla 65. Resultados de la determinación de la densidad (ρ, g/cm^3) de los clínkeres finales.

	WST_0_T_1360_F	WST_50_T_1360_F	WST_100_1360_F
Densidad (ρ)	3,310 ± 0,005	3,309 ± 0,004	3,300 ± 0,005

3.4.5. Determinación del tiempo de molienda óptimo y del área superficial específica.

Los resultados de la determinación del área superficial específica (cm^2/g) por medio del método de permeabilidad al aire (método Blaine) para los clínkeres finales se

presentan en la Tabla 66, estando realizados según la norma UNE-EN 196-6:2019.[230] Mediante dicho ensayo y con la comparación de los resultados obtenidos con los de una muestra de material de referencia, se comprueba la uniformidad del proceso de molienda y la finura del cemento. Teniendo en cuenta este proceso, se comprueba la dureza del clínker de cemento producido calculando el tiempo de molienda necesario para conseguir el objetivo marcado para la finura del clínker de cemento. Hay que tener en cuenta que el aumento en la finura del cemento produce una hidratación más temprana del cemento, ya que ésta comienza en la superficie de las partículas y, por tanto, da lugar a un desarrollo más rápido de la resistencia a compresión, especialmente a edades cercanas o mayores a los 7 días. Sin embargo, también se tienen que tener en cuenta factores energéticos y económicos para calcular el equilibrio necesario entre propiedades mecánicas por la finura y los costes de obtenerla.[301-305] Por el contrario, hay que tener en cuenta que los granos de cemento más finos pueden afectar a la generación de grietas de edad temprana en la matriz de cemento.[301,306,307] La evolución del área superficial especifica en función del tiempo de molienda para los tres clínkeres de cemento se muestra en la Figura 200. En este caso, el área superficial específica objetivo para los tres clínkeres de cemento es de 3.800 ± 100 cm^2/g. Se puede comprobar cómo los clínkeres WST_0_T_1360_F y WST_50_T_1360_F necesitan el mismo tiempo de molienda para conseguir el objetivo de 3.800 cm^2/g, con un total de 240 segundos. En el caso del clínker WST_100_1360_F el proceso de molienda es más lento, necesitado 30 segundos más para conseguir el objetivo marcado, con un total de 270 segundos. El principal factor por el que puede variar la necesidad de un mayor tiempo de molienda en el clínker se puede deber a la composición de éste, ya que un cemento con mayor proporción de belita se comporta peor ante los procesos de molienda, al ser más resistente a la fragmentación. Aunque en este caso los tres clínkeres están diseñados bajo los mismos parámetros de composición de sus fases, las muestras de clínker seleccionadas para calcular el área superficial específica según el tiempo de molienda pueden tener una composición variable según la tongada, lo que puede interferir en el resultado final.

Tabla 66. Área superficial específica (S, cm^2/g) de los clínkeres finales para distintos tiempos de molienda.

Tiempo (s)	Área superficial específica (cm^2/g)		
	WST_0_T_1360_F	WST_50_T_1360_F	WST_100_1360_F
60	1.495 ± 22	1.432 ± 29	1.342 ± 30
120	2.575 ± 31	2.465 ± 24	2.357 ± 32
180	3.362 ± 19	3.160 ± 3	3.048 ± 17
240	3.847 ± 12	3.809 ± 7	3.570 ± 9
270	-	-	3.872 ± 5

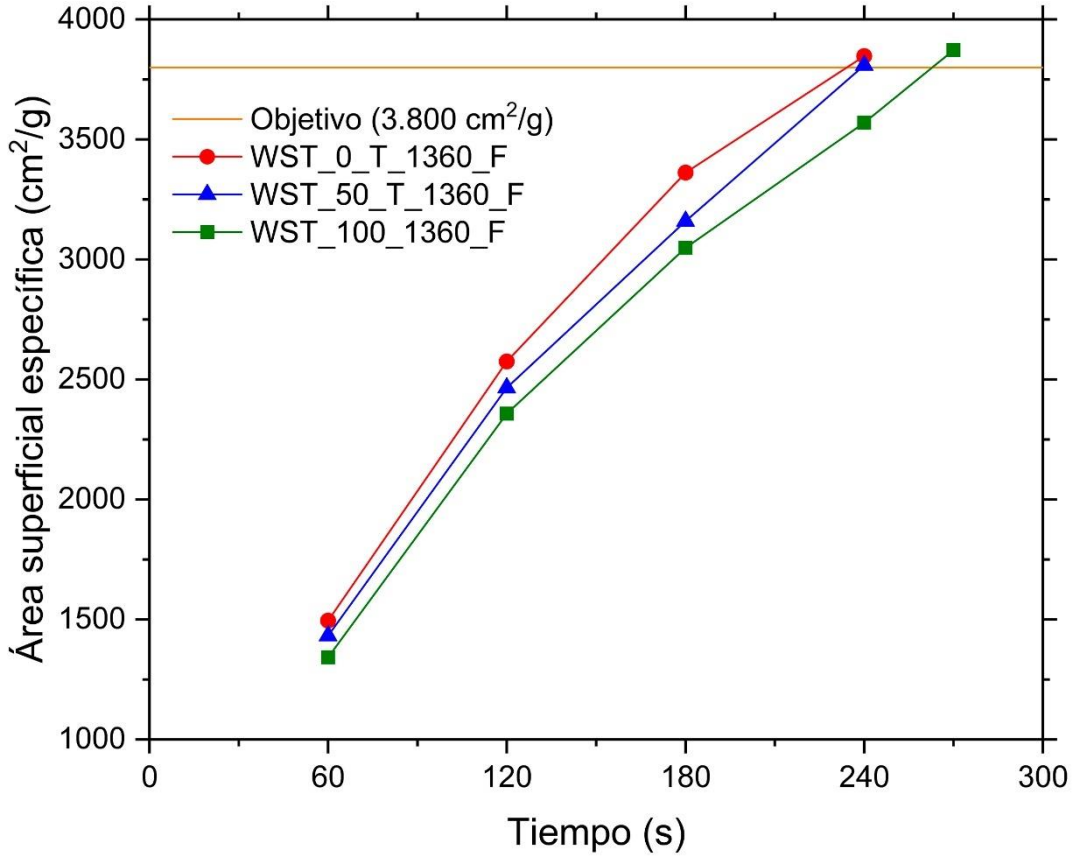


Figura 200. Evolución del área superficial específica (S, cm^2/g) de los clínkeres finales para distintos tiempos de molienda y área superficial específica objetivo.

3.4.6. Estudio mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS).

Para el estudio mediante MEB/EDS de los clínkeres finales se va a trabajar sobre dos tipos de muestras. En primer lugar, se comprueba el tamaño máximo de los granos de clínker molido, según se ha estudiado por el método Blaine. En segundo lugar, se observan las características morfológicas del clínker sin pulir, tal y como se obtiene del proceso de enfriamiento rápido (fragmento de clínker). Todas las micrografías MEB del polvo de clínker han sido realizadas a 500X aumentos. Además, se puede comprobar el microanálisis EDS realizado en diferentes puntos de cada muestra en las tablas adjuntas a las micrografías.

En el clínker WST_0_T_1360_F (Figura 201) se observan, en gran medida, granos de pequeño tamaño, con tamaños inferiores a los 10 μm, aglomeraciones producidas por la humedad y granos intermedios de tamaños inferiores a 50 μm. En menor medida también se pueden observar algunos granos de mayor tamaño, aunque todos ellos inferiores a 100 μm. La morfología de los granos es variable y depende del procedimiento de molienda en cada grano. El análisis EDS (Tabla 67) realizado a los granos de mayor tamaño muestra cuatro zonas de diferente composición, predominando los granos con la composición detectada en la Zona 1. De forma general, las 4 zonas se componen principalmente de O, Si y Ca, con pequeños porcentajes de Mg, Al, K y Fe, si bien la Zona 2 es la que presenta menores porcentajes de Si (5,28%) y Ca (26,31%). Además, en la Zona 2 se pueden observar mayores porcentajes en la composición de Al (8,61%) y Fe (3,59%), así como, a diferencia del resto de zonas, pequeños porcentajes de Na, Ti y Mn, inferiores en los tres casos a 0,50%. La Zona 4 es la única en la que se detecta un pequeño porcentaje de Cr (0,18%).

En el clínker WST_50_T_1360_F (Figura 202) se observa un clínker similar al anterior, aunque con más aglomeraciones de granos de pequeño tamaño y los granos de mayor tamaño son aún más grandes si los comparamos con los del clínker WST_0_T_1360_F, siempre manteniendo un tamaño máximo de 100 μm. El análisis EDS (Tabla 68) muestra cuatro zonas de diferente composición. De forma general, las 4 zonas se componen principalmente de O, Si y Ca, con pequeños porcentajes de Mg, Al, K y Fe.

En la Zona 1 el porcentaje de Al (4,63%) y de Fe (2,09%) es mayor que en el resto, además de presentar un pequeño porcentaje de S junto con la Zona 3. En la Zona 1 y Zona 4 se observan pequeños porcentajes de Ti, aunque con valores inferiores a 0,50%.

En el clínker WST_100_1360_F (Figura 203) se observan granos en su gran mayoría con un tamaño inferior a 20 μm, aunque se puede apreciar un pequeño porcentaje de granos de mayor tamaño, siempre inferior a 100 μm de tamaño. El análisis EDS (Tabla 69) muestra cinco zonas de diferente composición. De forma general, las 5 zonas se componen, principalmente, de O, Si y Ca, como en los anteriores clínkeres, con pequeños porcentajes de Mg, Al, K y Fe. Además, la Zona 1 se compone de pequeños porcentajes de S (0,29%), la Zona 2 de Na (0,51%), S (0,29%) y Ti (0,43%), la Zona 3 de Na (0,32%) y S (0,30%), la Zona 4 de Ti (0,26%). En la Zona 5 no se observan elementos adicionales.

En general, los 3 clínkeres son bastante similares en su morfología y en el análisis EDS, con elementos que permiten identificar diferentes tipos de granos, pero siempre en porcentajes muy pequeños inferiores al 0,50%.

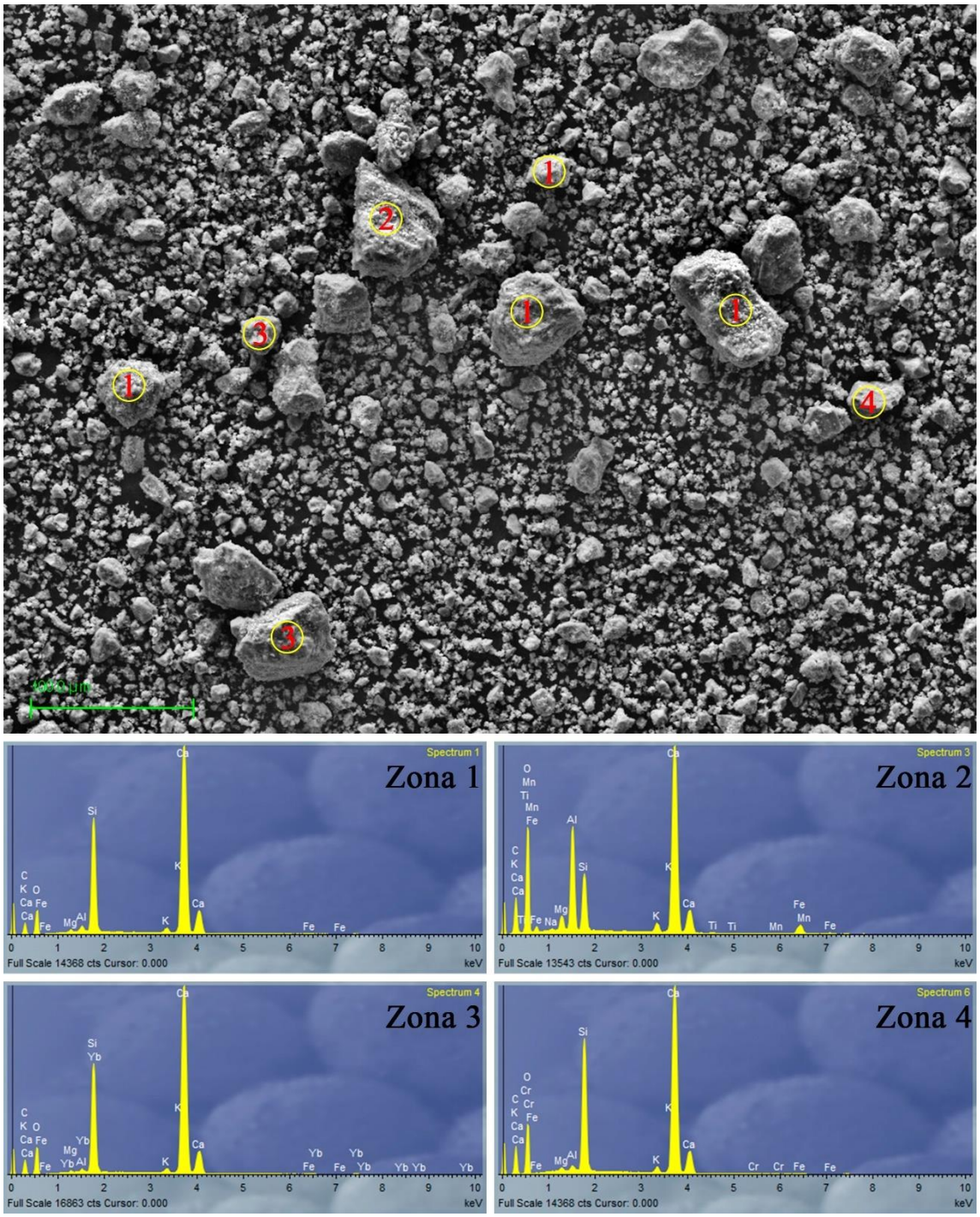


Figura 201. Micrografía MEB de polvo de clínker WST_0_T_1360_F (500X) y espectros EDS en las zonas 1-4.

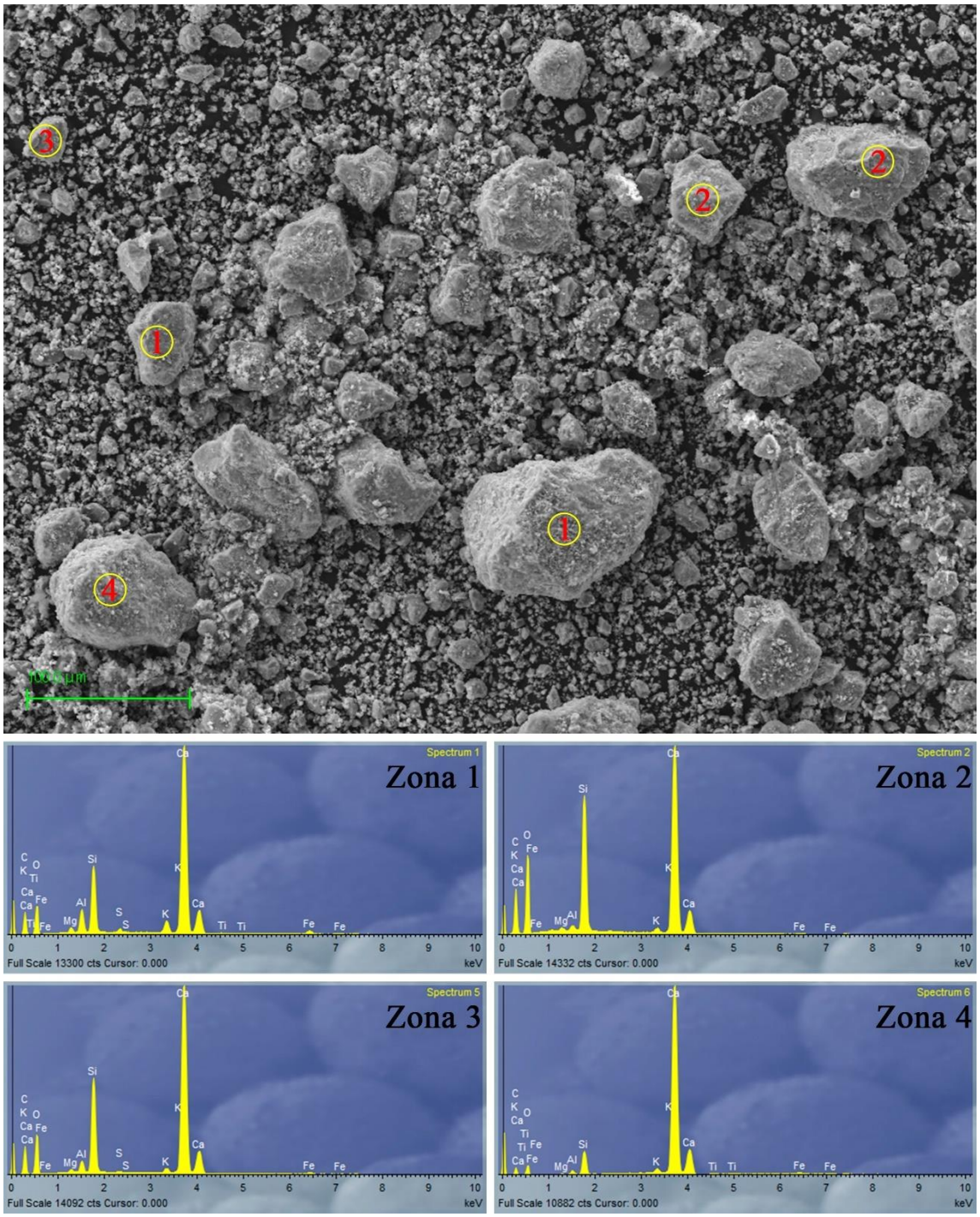


Figura 202. Micrografía MEB de polvo de clínker WST_50_T_1360_F (500X) y espectros EDS en las zonas 1-4.

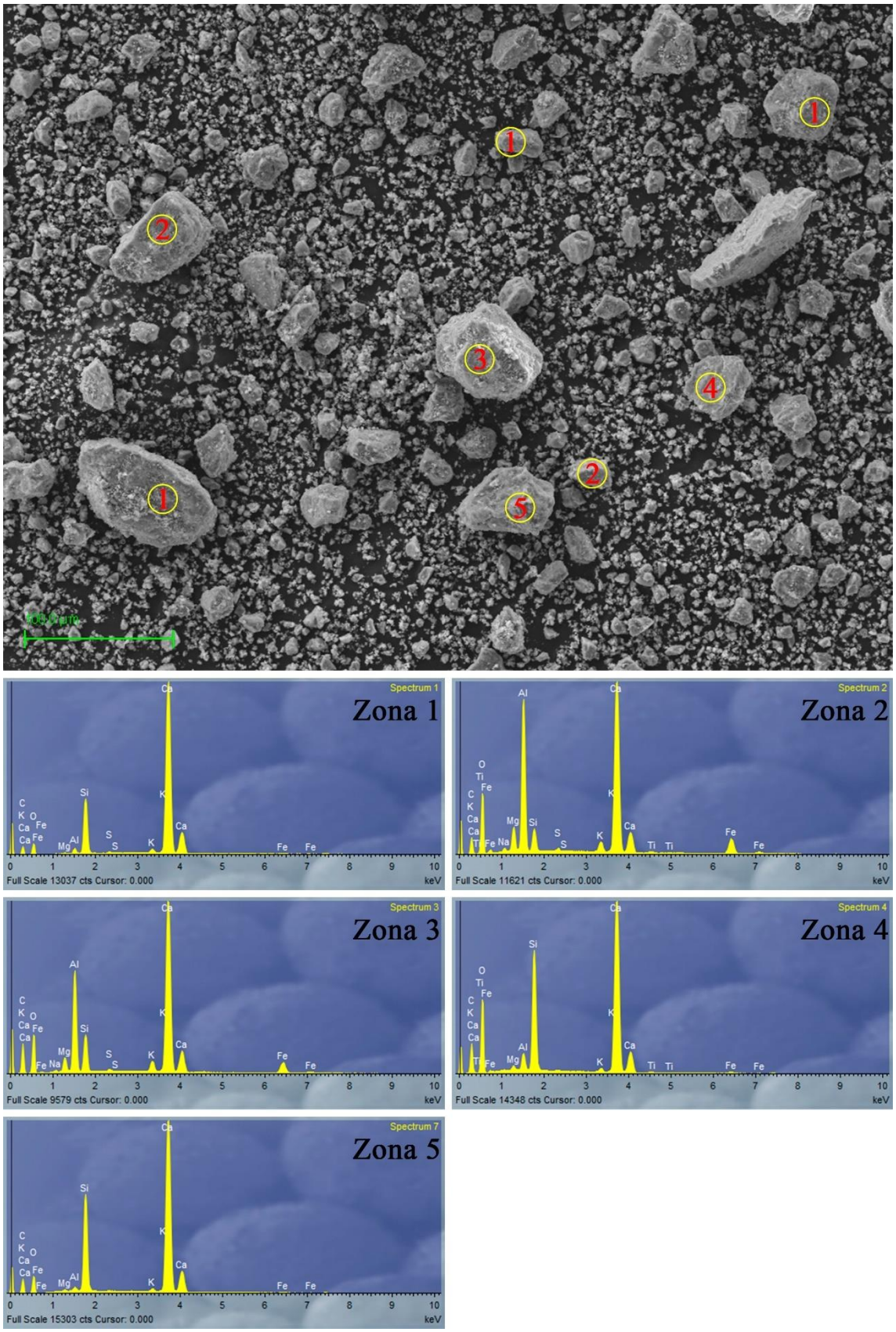


Figura 203. Micrografía MEB de polvo de clínker WST_100_1360_F (500X) y espectros EDS en las zonas 1-5.

Tabla 67. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 201 (polvo de clínker WST_0_T_1360_F).

Elementos (% en peso)	Zona			
	1	2	3	4
O	46,04 ± 3,57	53,18 ± 0,00	40,03 ± 1,57	46,25 ± 0,00
Na	0,00 ± 0,00	0,31 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Mg	1,03 ± 0,10	1,39 ± 0,00	0,73 ± 0,22	0,43 ± 0,00
Al	3,68 ± 0,32	8,61 ± 0,00	1,99 ± 0,78	0,50 ± 0,00
Si	11,85 ± 0,60	5,28 ± 0,00	13,47 ± 0,82	14,86 ± 0,00
K	1,06 ± 0,27	1,05 ± 0,00	0,94 ± 0,04	0,88 ± 0,00
Ca	34,59 ± 2,87	26,31 ± 0,00	40,96 ± 2,04	36,55 ± 0,00
Ti	0,00 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Cr	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,18 ± 0,00
Mn	0,00 ± 0,00	0,15 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Fe	1,75 ± 0,15	3,59 ± 0,00	1,05 ± 0,29	0,35 ± 0,00
Yb	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,85 ± 0,04	0,00 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 68. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 202 (polvo de clínker WST_50_T_1360_F).

Elementos (% en peso)	Zona			
	1	2	3	4
O	43,47 ± 2,69	48,99 ± 6,25	43,39 ± 0,00	24,93 ± 0,00
Mg	1,16 ± 0,13	0,34 ± 0,05	0,40 ± 0,00	0,21 ± 0,00
Al	4,63 ± 0,75	0,75 ± 0,43	1,35 ± 0,00	0,76 ± 0,00
Si	9,65 ± 0,06	13,48 ± 0,09	12,18 ± 0,00	4,92 ± 0,00
S	0,25 ± 0,16	0,00 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,00 ± 0,00
K	1,45 ± 0,33	0,71 ± 0,08	0,82 ± 0,00	1,23 ± 0,00
Ca	37,12 ± 3,09	35,14 ± 5,28	40,64 ± 0,00	66,08 ± 0,00
Ti	0,20 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,38 ± 0,00
Fe	2,09 ± 0,03	0,61 ± 0,33	1,08 ± 0,00	1,49 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

Tabla 69. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 203 (polvo de clínker WST_100_1360_F).

Elementos (% en peso)	Zona				
	1	2	3	4	5
O	27,17 ± 1,20	40,19 ± 0,48	37,29 ± 0,00	53,02 ± 0,00	31,42 ± 0,00
Na	0,00 ± 0,00	0,51 ± 0,15	0,32 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Mg	0,36 ± 0,16	2,41 ± 0,40	1,96 ± 0,00	0,50 ± 0,00	0,32 ± 0,00
Al	1,94 ± 1,18	13,72 ± 2,38	12,01 ± 0,00	1,61 ± 0,00	0,55 ± 0,00
Si	7,12 ± 3,79	3,37 ± 1,02	5,13 ± 0,00	12,62 ± 0,00	16,27 ± 0,00
S	0,29 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
K	1,82 ± 0,88	1,35 ± 0,18	1,78 ± 0,00	0,56 ± 0,00	0,68 ± 0,00
Ca	57,18 ± 3,69	30,56 ± 2,76	34,75 ± 0,00	30,71 ± 0,00	50,17 ± 0,00
Ti	0,00 ± 0,00	0,43 ± 0,04	0,00 ± 0,00	0,26 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Fe	4,13 ± 3,59	7,19 ± 0,21	6,46 ± 0,00	0,72 ± 0,00	0,59 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

En la Figura 204 se observa la morfología del clínker WST_0_T_1360_F sin pulir a 1.000X, además de los espectros de EDS de cada una de las fases identificadas. En ella se identifican los cristales de silicato tricálcico (Zona 1), silicato dicálcico (Zona 2), matriz con C_3A y C_4AF (Zona 3), así como CaO (Zona 4). De forma general, las fases C_3A y C_4AF no se presentan individualmente debido a las dificultades impuestas por su textura microcristalina, por lo que el análisis de la fase intersticial de la matriz se indica como (C_3A + C_4AF).[151] En la zona central de la micrografía se observan zonas de fractura de tipo semiconcoidea del clínker, posiblemente provocadas por la rotura de los pellets de clínker en fragmentos en el proceso de enfriamiento rápido. Se comprueba la característica de la morfología de los cristales de alita, formando generalmente cristales angulosos, con hábito euhédrico a anhédrico. Los cristales de belita presentan una forma redondeada y compacta, siendo el tamaño heterogéneo entre ellos. Aparentemente, las superficies de los cristales de belita no presentan rasgos de cristalización. Entre los distintos cristales de alita y de belita se observa la matriz formada por C_3A y C_4AF. La fase C_4AF presenta un hábito dendrítico a prismático, dependiendo del cristal. En el caso de la fase C_3A los cristales son finos a torneados y se encuentran entre los cristales de C_4AF. Además, se identifica un cristal de CaO en función de los resultados obtenidos en el análisis de EDS entre los cristales de alita. Finalmente se observan numerosos poros en el clínker de diferente tamaño. Según el microanálisis EDS (Tabla 70), se identifican distintos elementos en diferentes proporciones en función de la fase analizada, como son: O, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn y Fe. Se puede comprobar cómo la relación Ca/Si en los

cristales de alita es de 4,29 mientras que en los cristales de belita desciende hasta 2,53, lo cual coincide con las características de cada una de estas fases. Destacar que en la Zona 4, referente al CaO, la proporción de Ca en el análisis EDS es de 63,89%, mientras que el porcentaje de O es de 28,75%.

En la Figura 205 se observa el clínker WST_0_T_1360_F sin pulir a 4.000X, concretamente el interior de una zona porosa en la que se distinguen cristales euhédricos de alita y la matriz que los envuelve. En la matriz se identifican los cristales de hábito dendrítico con un hueco en su interior, típicos de la fase C_4AF. Presumiblemente los huecos de los cristales estaban ocupados anteriormente por C_3A.[308]

En la Figura 206, realizada a 4.000X, se observa el detalle de la zona inferior derecha de la Figura 204, en la que se identifica el cristal de CaO. Los cristales de alita (Zona 1), son angulosos y euhédricos, de diferente tamaño. Los cristales de belita (Zona 2) presentan hábito redondeado y no presentan características de laminación en la superficie. En la Zona 3 se identifican las fases que componen la matriz (C_3A y C_4AF). Los componentes de la matriz también se observan sobre la superficie de algunos cristales, dándoles un aspecto rugoso a los mismos. Finalmente, se observa a mayor aumento el cristal identificado de CaO (Zona 4), pudiendo comprobar que se encuentra fracturado transversalmente. Dicha línea de fracturación también afecta a parte de los cristales contiguos, por lo que ha podido ser producida por efecto del trabajo de análisis del microscopio.

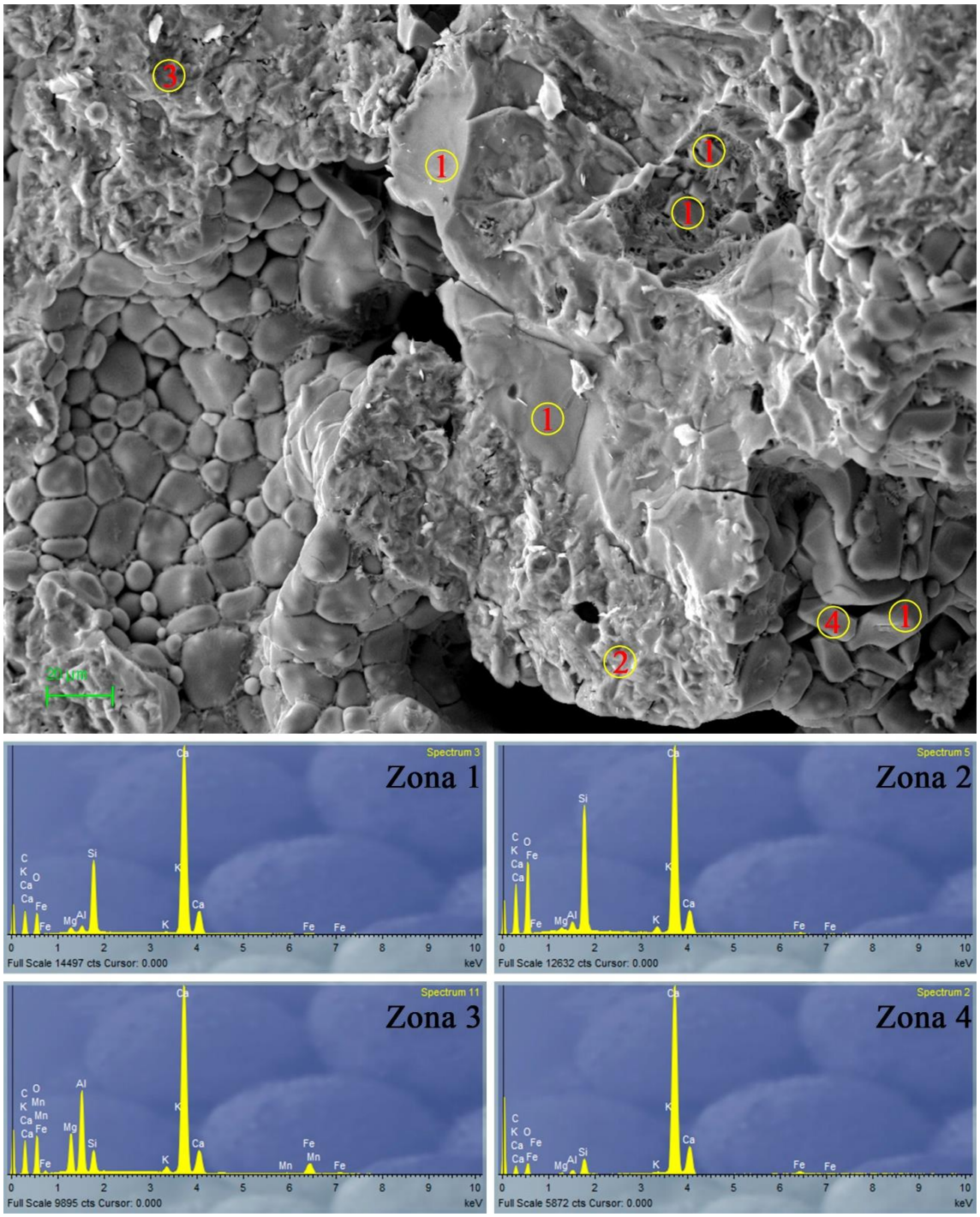


Figura 204. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_0_T_1360_F (1.000X) sin pulir y espectros EDS en las zonas 1-4. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF y Zona 4: CaO.

Tabla 70. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 204 (fragmento de clínker WST_0_T_1360_F).

Elementos (% en peso)	Zona			
	1	2	3	4
O	40,96 ± 2,88	52,49 ± 0,00	36,93 ± 0,00	28,75 ± 0,00
Mg	0,80 ± 0,14	0,31 ± 0,00	5,37 ± 0,00	0,30 ± 0,00
Al	0,87 ± 0,19	0,80 ± 0,00	10,08 ± 0,00	0,83 ± 0,00
Si	10,72 ± 0,57	12,75 ± 0,00	2,99 ± 0,00	3,17 ± 0,00
K	0,22 ± 0,14	0,83 ± 0,00	0,90 ± 0,00	0,27 ± 0,00
Ca	45,82 ± 2,80	32,24 ± 0,00	37,17 ± 0,00	63,89 ± 0,00
Mn	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,25 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Fe	0,62 ± 0,10	0,58 ± 0,00	6,31 ± 0,00	2,79 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

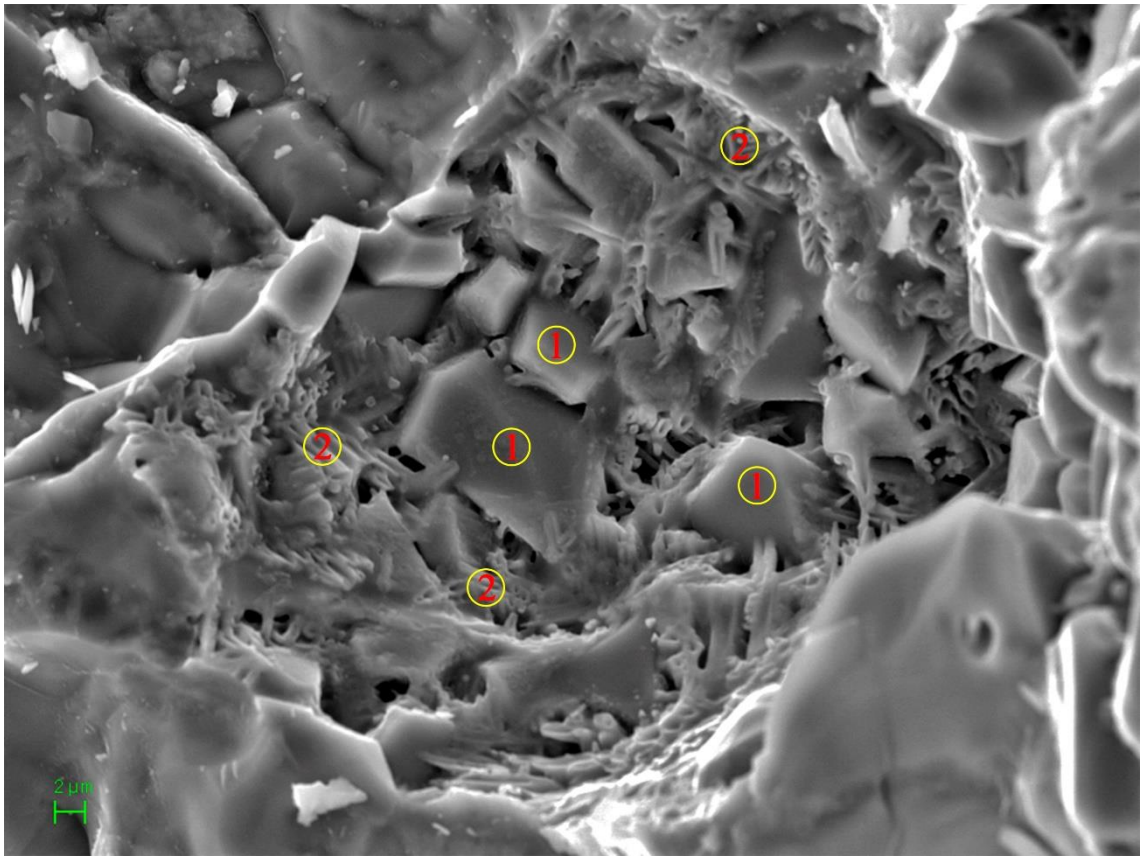


Figura 205. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_0_T_1360_F (4.000X) sin pulir. Zona 1: C_3S y Zona 2: C_3A+C_4AF.

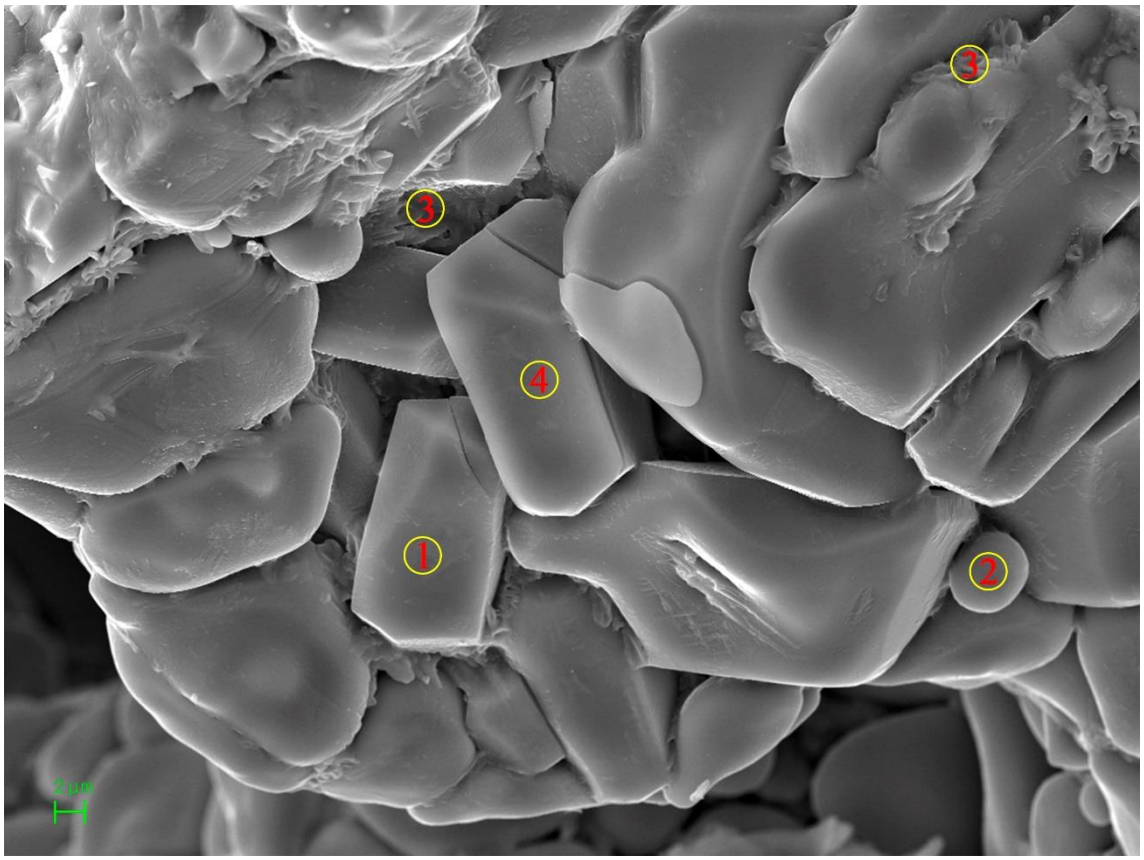


Figura 206. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_0_T_1360_F (4.000X) sin pulir. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF y Zona 4: CaO.

En la Figura 207 se observa la morfología del clínker WST_50_T_1360_F sin pulir a 1.000X, además de los espectros de EDS de cada una de las fases identificadas. En ella se identifican los cristales de silicato tricálcico (Zona 1), silicato dicálcico (Zona 2) y CaO (Zona 3). De forma general se observa un clínker con numerosas zonas porosas de diferente profundidad. Se identifican zonas compuestas, principalmente, por cristales de alita subhédricos, con cristales empaquetados, como se puede comprobar en la parte derecha de la micrografía, así como zonas de cristales de belita redondeados y empaquetados, de tamaño heterogéneo, a los que no se les observa estructura laminar en la superficie de los cristales. Además, se comprueba la existencia de matriz entre los granos, compuesta por C_3A y C_4AF. Se identifica una zona de cristales en la parte superior izquierda de la micrografía (Zona 3) compuesta principalmente por CaO, según el microanálisis EDS (Tabla 71). Según el microanálisis EDS, de forma general se identifican los siguientes elementos: O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe y Yb. La proporción de estos elementos varía en función del tipo de cristal observado. En los cristales de alita los principales componentes son O (44,93%), Si (11,00%) y Ca (39,98%), con menores proporciones de Na, Mg, Al, K, Fe y Yb. La relación Ca/Si en estos cristales es de 3,64,

lo cual permite identificarlos perfectamente. Para los cristales de belita los componentes con mayores proporciones son O (48,39%), Si (13,99%) y Ca (35,16%), pudiendo identificarse menores proporciones de Mg, Al, K y Fe, siempre en proporciones inferiores al 1%. La relación Ca/Si para los cristales de belita es de 2,51. En el caso de la zona identificada como CaO, los elementos que mayor proporción presentan son O (30,85%) y Ca (65,02), con menores proporciones de Mg (0,27%), Al (0,37%), Si (1,42%), S (0,77%) y K (1,30%). Estos elementos en menor proporción pueden venir originados por contaminación de los cristales o de la matriz cercana a los cristales de CaO.

En la Figura 208 se observa el clínker WST_50_T_1360_F sin pulir a 2.500X. En la parte central de la micrografía se observa una zona de apilamiento de diferentes cristales alargados de alita (Zona 1). En la parte superior de la micrografía se identifica dentro de un círculo azul un cristal de alita con inclusiones de cristales de belita redondeados. Los cristales de belita observados (Zona 2) tienen diferente tamaño a lo largo de toda la micrografía, con una zona de empaquetamiento de estos cristales en la parte superior izquierda de la micrografía. Entre los cristales se identifica la matriz formada por C_3A y C_4AF (Zona 3). En la parte inferior izquierda de la micrografía se observa una zona de fractura de tipo semiconcoidea del clínker, posiblemente provocadas por la fragmentación del clínker en el proceso de enfriamiento rápido.

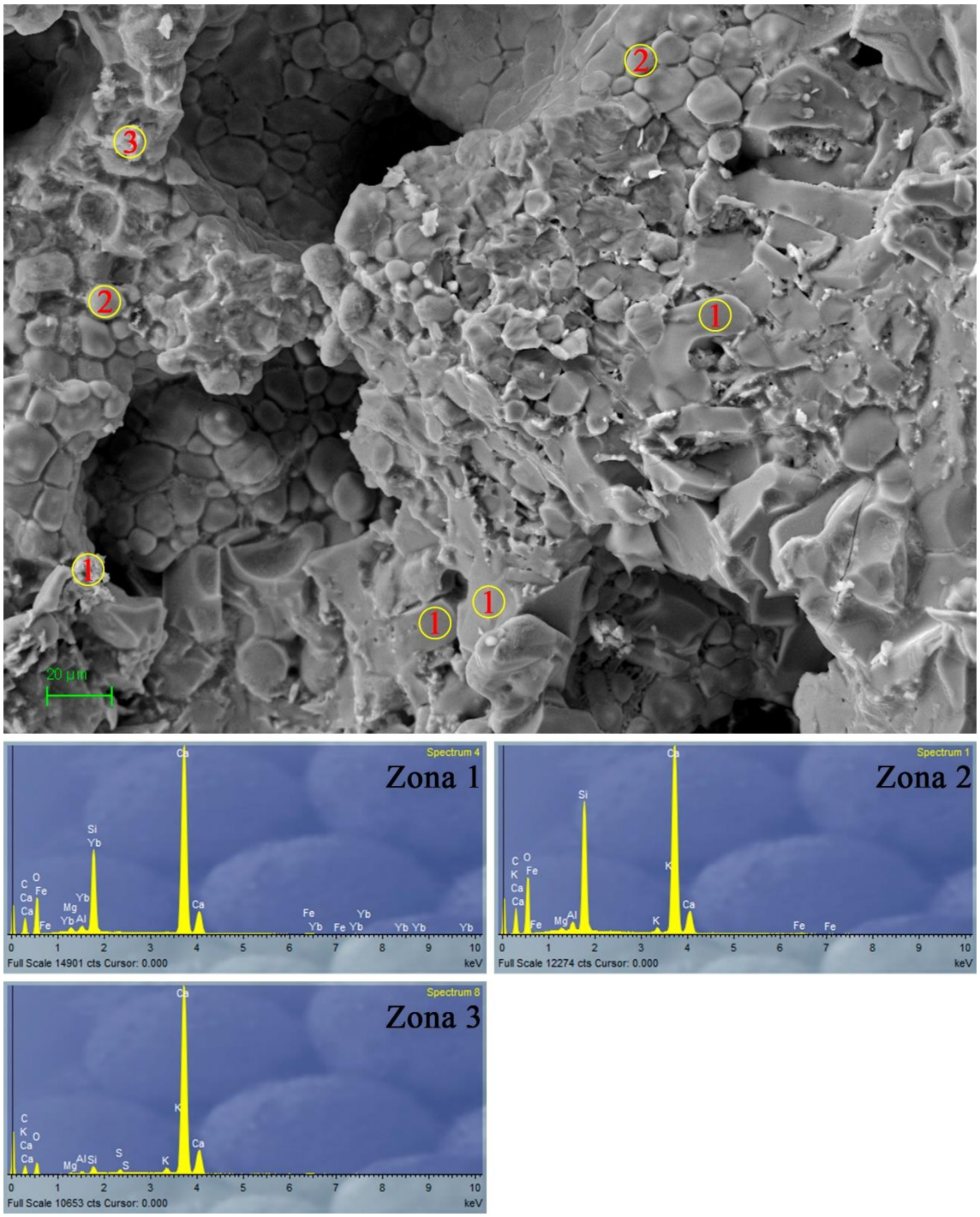


Figura 207. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_50_T_1360_F (1.000X) sin pulir y espectros EDS en las zonas 1-3. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S y Zona 3: CaO.

Tabla 71. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 207 (fragmento de clínker WST_50_T_1360_F).

Elementos (% en peso)	Zona		
	1	2	3
O	44,93 ± 3,21	48,39 ± 0,13	30,85 ± 0,00
Na	0,11 ± 0,17	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Mg	0,75 ± 0,11	0,34 ± 0,01	0,27 ± 0,00
Al	1,53 ± 1,25	0,81 ± 0,05	0,37 ± 0,00
Si	11,00 ± 0,52	13,99 ± 0,13	1,42 ± 0,00
S	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,77 ± 0,00
K	0,50 ± 0,64	0,73 ± 0,01	1,30 ± 0,00
Ca	39,98 ± 1,83	35,16 ± 0,32	65,02 ± 0,00
Fe	0,93 ± 0,71	0,60 ± 0,03	0,00 ± 0,00
Yb	0,28 ± 0,42	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

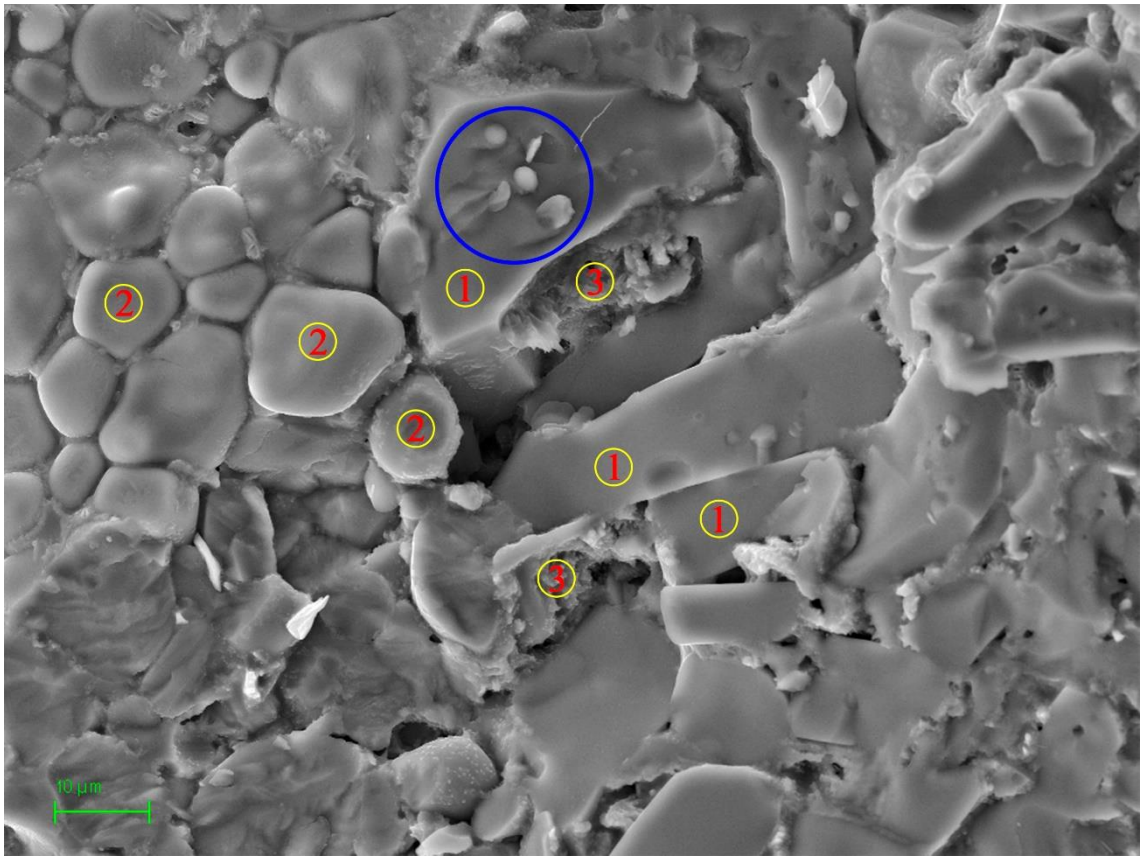


Figura 208. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_50_T_1360_F (2.500X) sin pulir. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF.

En la Figura 209 se presenta la morfología del clínker WST_100_1360_F sin pulir a 1.000X, además de los espectros de EDS de cada una de las fases identificadas. En ella se identifican los cristales de silicato tricálcico (Zona 1) y silicato dicálcico (Zona 2). De forma general se observa una superficie del clínker en la que se pueden apreciar en la

zona central las marcas de fracturación de tipo semiconcoidea y un clínker con poros de diferente profundidad. El aspecto de los tres clínkeres analizados a estos aumentos (Figura 204, Figura 207 y Figura 209) es similar, pudiendo observarse cristales de diferente morfología y tamaño en función de su composición. En este caso se identifican cristales de alita subhédricos y cristales de belita empaquetados y redondeados. Es importante señalar la identificación de los cristales de alita, ya que en el estudio de la sección pulida para esta temperatura de fabricación del clínker WST_100_1360_F (Figura 195) no se observó la presencia de C_3S. Según el microanálisis EDS (Tabla 72), de forma general se identifican los siguientes elementos: O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti y Fe. En el caso de los cristales de alita, los principales componentes son O (37,74%), Si (14,48%) y Ca (45,43%), con menores proporciones de Mg, Al, S, K y Fe. La relación Ca/Si en estos cristales es de 3,14. Para los cristales de belita los componentes con mayores proporciones son O (50,57%), Si (13,03%) y Ca (34,49%), pudiendo identificarse por EDS menores proporciones de Na, Mg, Al, S, K y Fe, siempre inferiores al 1%. La relación Ca/Si para los cristales de belita es de 2,65.

En la Figura 210 se muestra el clínker WST_100_1360_F sin pulir a 2.500X. En ella se observa en la parte central un agrupamiento de cristales subhédricos de alita (Zona 1), con tamaño superior a 20 μm, rodeados de cristales redondeados de belita (Zona 2) y con la matriz formada por C_3A y C_4AF rellenando los huecos de los cristales (Zona 3). Se aprecia cómo la matriz enlaza los distintos cristales de silicatos formando agrupaciones compactadas.

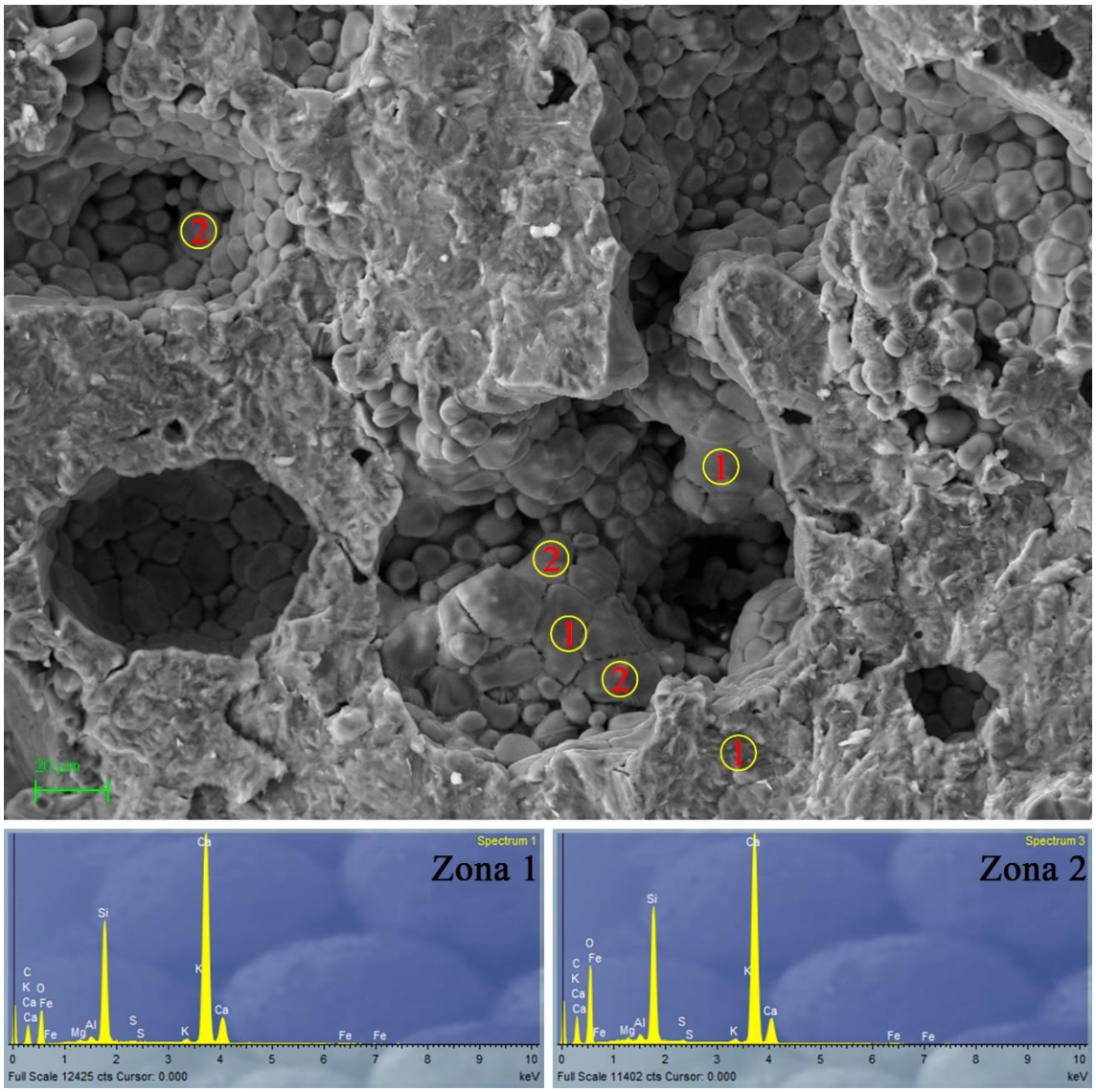


Figura 209. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_100_1360_F (1.000X) sin pulir y espectros EDS en las zonas 1-2. Zona 1: C_3S y Zona 2: C_2S.

Tabla 72. Microanálisis EDS (% en peso) de las zonas marcadas en la Figura 209 (fragmento de clínker WST_100_1360_F).

Elementos (% en peso)	Zona	
	1	2
O	37,74 ± 2,83	50,57 ± 2,15
Na	0,00 ± 0,00	0,12 ± 0,10
Mg	0,33 ± 0,01	0,24 ± 0,08
Al	0,71 ± 0,24	0,54 ± 0,06
Si	14,48 ± 0,60	13,03 ± 0,46
S	0,06 ± 0,07	0,14 ± 0,04
K	0,57 ± 0,01	0,47 ± 0,02
Ca	45,43 ± 2,07	34,49 ± 1,63
Fe	0,67 ± 0,20	0,40 ± 0,03
Total	100,00 ± 0,00	100,00 ± 0,00

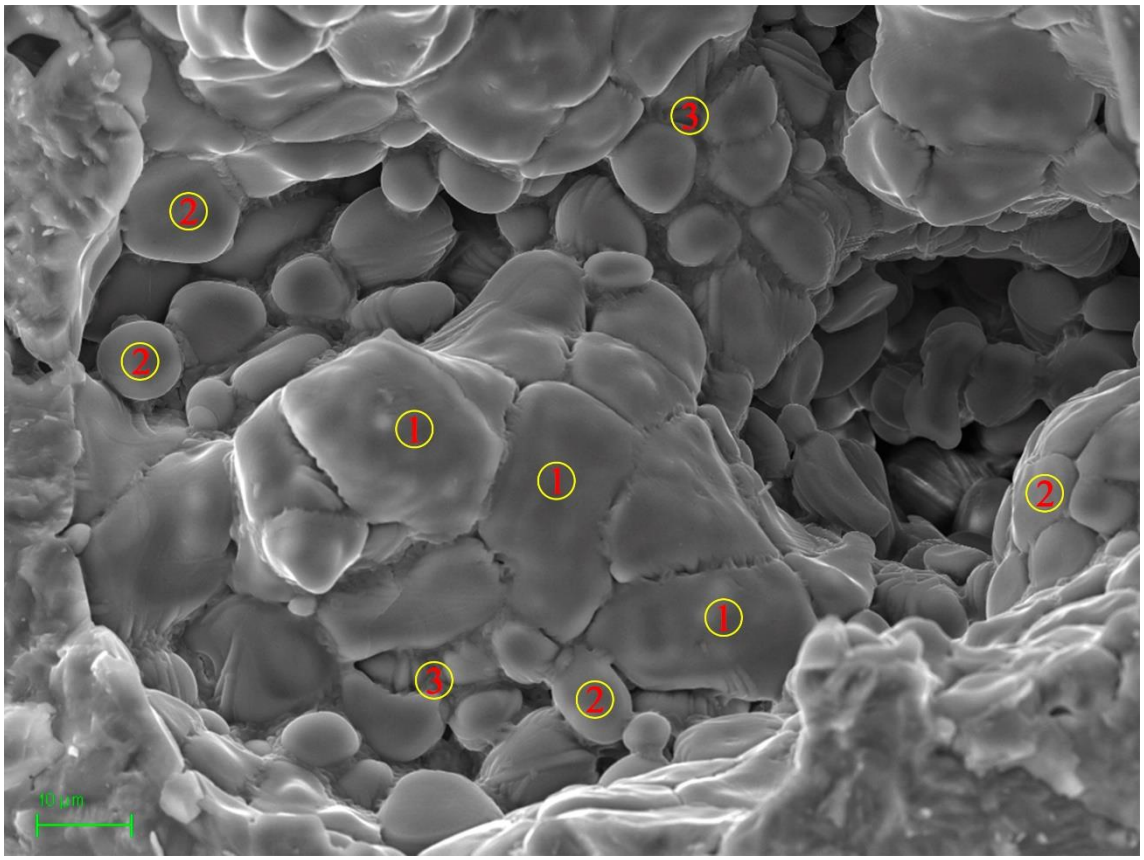


Figura 210. Micrografía MEB de fragmento de clínker WST_100_1360_F (2.500X) sin pulir. Zona 1: C_3S, Zona 2: C_2S, Zona 3: C_3A+C_4AF.

De forma general, entre los tres clínkeres estudiados no se constatan diferencias significativas, tanto en los tipos de fases observadas, el tipo de cristales o la distribución de éstos. De esta forma, no se pueden deducir conclusiones claras sobre la incidencia en la adición o sustitución de las materias primas por subproductos industriales en los clínkeres de cemento estudiados, sobre todo en los cristales de belita.

3.4.7. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

Los grupos funcionales presentes en el clínker de cemento han sido identificados por la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). En la Figura 211 se muestra el espectro de infrarrojo del clínker WST_0_T_1360_F (línea roja), del clínker WST_50_T_1360_F (línea azul) y del clínker WST_100_1360_F (línea verde). De forma general, se observan tres espectros de infrarrojo similares, con pequeñas variaciones en la intensidad de las bandas de absorción

y también con pequeños desplazamientos, aunque característicos de las fases del clínker previstas. En los tres espectros de clínker se detecta una primera banda de absorción centrada en 2349 cm^{-1} que puede atribuirse al CO_2 atmosférico, ya que esta banda no corresponde a ninguna de las fases del clínker de cemento.[270] A continuación, aparece una banda de absorción centrada en 1443 cm^{-1} para el clínker WST_0_T_1360_F, a 1428 cm^{-1} para el clínker WST_50_T_1360_F y a 1444 cm^{-1} para el clínker WST_100_1360_F, la cual revela la presencia de grupos CO_3^{2-} generados por la carbonatación de las muestras durante su exposición a la atmósfera.[6,309] La primera diferencia que se observa en los tres espectros corresponde a la banda centrada en 1124 cm^{-1} y 1125 cm^{-1} para los clínkeres WST_50_T_1360_F y WST_100_1360_F, respectivamente. Esta banda no aparece en el clínker WST_0_T_1360_F y corresponde a la vibración ν_4 de SiO_4 en C_2S.[6] La diferencia entre los clínkeres puede ser producida por pequeñas maduraciones de las fases en cada uno de ellos. A continuación, siguiendo números de onda inferiores, se puede observar solo en el clínker WST_100_1360_F una banda centrada en 992 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración ν_3 de SiO_4 en β-C_2S. En los espectros del cemento y clínker portland se utiliza la banda a 992 cm^{-1} para la identificación del β-C_2S, por ser la más intensa y menos solapada.[310] La formación de esta banda se intuye en los clínkeres WST_0_T_1360_F y WST_50_T_1360_F, aunque no llega a revelarse por completo. La siguiente banda de absorción se identifica centrada en 876 cm^{-1} para los clínkeres WST_0_T_1360_F y WST_50_T_1360_F, y centrada en 872 cm^{-1} para el clínker WST_100_1360_F. En este caso corresponde al modo de vibración ν_3 de SiO_4 en β-C_2S.[310,311] La siguiente banda de absorción se identifica centrada en 843 cm^{-1} para el clínker WST_0_T_1360_F, en 842 cm^{-1} para el clínker WST_50_T_1360_F y en 844 cm^{-1} para el clínker WST_100_1360_F. En este caso corresponde al modo de vibración ν_1 de SiO_4 en β-C_2S.[310,311] A continuación, se identifica una banda centrada en 843 cm^{-1} para los tres clínkeres. Esta banda corresponde a la frecuencia de absorción de grupos AlO_6 en C_4AF.[310] La siguiente banda se observa solo en el clínker WST_100_F_1360 y está centrada en 621 cm^{-1}. En este caso se corresponde con la vibración de Al-O en C_3A.[311,312] La siguiente banda se presenta centrada en 512 cm^{-1} para los clínkeres WST_0_T_1360_F y WST_50_T_1360_F, y en 501 cm^{-1} para el clínker WST_100_1360_F. Esta banda se corresponde al modo de vibración ν_4 de SiO_4 en β-C_2S.[310,311] Por último, se identifica una banda de absorción centrada en 435 cm^{-1} para el clínker WST_100_F_1360, la cual corresponde a la frecuencia de absorción de grupos AlO_6 en C_4AF.[310]

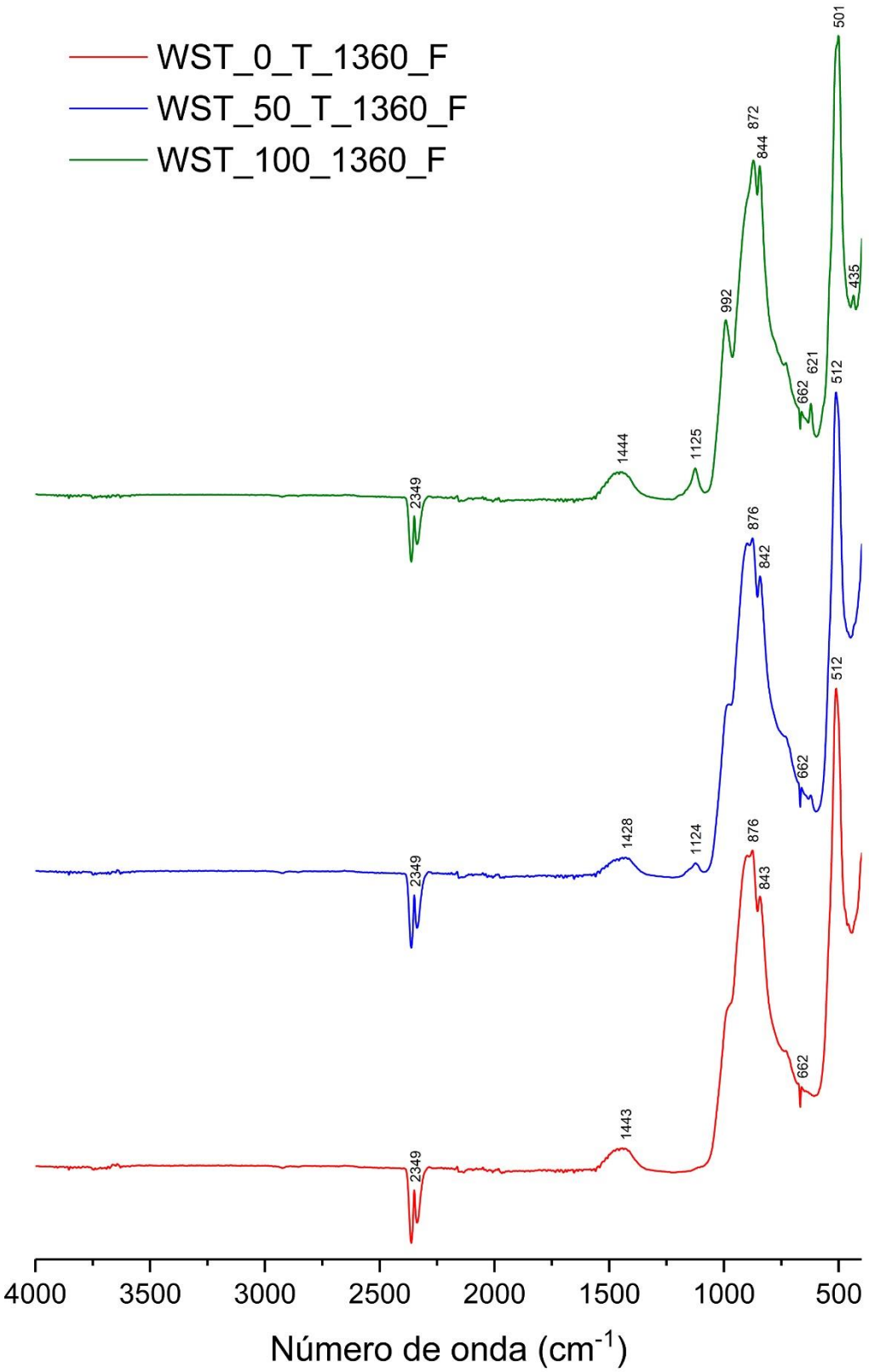


Figura 211. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) de los clínkeres finales WST_0_T_1360_F (línea roja), WST_50_T_1360_F (línea azul) y WST_100_1360_F (línea verde).

3.4.8. Evaluación de la lixiviación de componentes inorgánicos.

La evaluación de la lixiviación de los componentes inorgánicos de los clínkeres finales de cemento fabricados se ha realizado mediante el método 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA).[232] En la Tabla 73 se muestran los resultados obtenidos y su comparación con los límites establecidos (ppb) por la US-EPA para la consideración del material como residuo peligroso, así como por la EPA, la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (UE) bajo los límites máximos permisibles (ppb) en el agua potable.

Para la consideración de los clínkeres WST_0_T_1360_F, WST_50_T_1360_F y WST_100_1360_F como residuo peligroso, según los valores marcados por la normativa TCLP de la US-EPA,[313] no se supera la concentración máxima liberada permitida en ninguno de los elementos analizados. En el caso de As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se y Ag, todos los valores se encuentran por debajo de los límites permitidos, mientras que, en el caso de Sb, Be, Cu, Tl, Al, Fe, Mn, SO_4^{2-}, Zn, B, Ni y V, no existe información en la normativa sobre la limitación para los residuos peligrosos. Por tanto, las concentraciones muestran que el contenido de metales pesados en los tres clínkeres está por debajo de lo establecido como límite para la clasificación del material considerado como residuo peligroso según el TCLP de la US-EPA.[313]

Si se consideran los límites máximos establecidos por la EPA para el agua potable,[314] las concentraciones liberadas para los componentes Sb, As, Ba, Be, Cd, Cu, Pb, Hg, Se, Tl, Fe, Mn, Ag, SO_4^{2-} y Zn, se encuentran por debajo de los límites establecidos. Para los componentes B, Ni y V no se encuentra información sobre sus límites específicos en la normativa. Por otra parte, la concentración de Cr liberada por los tres clínkeres es superior al valor paramétrico máximo establecido de 100 ppb. En este caso el Cr liberado en la muestra WST_0_T_1360_F es de 138,94 ppb, en la muestra WST_50_T_1360_F es de 408,63 ppb y en la muestra WST_100_1360_F es de 681,80 ppb. En el caso del Al, la concentración liberada es superior a los límites establecidos en los tres clínkeres. Siendo el límite máximo de 200 ppb, en la muestra WST_0_T_1360_F se han liberado 1.689,78 ppb, en la muestra WST_50_T_1360_F 368,08 ppb y en la muestra WST_100_1360_F 1.180,33 ppb.

Considerando los límites máximos establecidos por la OMS para el agua potable,[315] las concentraciones liberadas para los componentes Sb, As, Ba, Be, Cd, Cu, Pb, Hg, Se, Fe, Mn, Ag, SO_4^{2-}, Zn, B y Ni, se encuentran por debajo de los límites establecidos. En el caso de los componentes Tl y V no se encuentra información sobre sus límites específicos en la normativa. Asimismo, la concentración de Cr liberada por los tres clínkeres es superior al valor paramétrico máximo establecido de 50 ppb. En este caso, el Cr liberado en la muestra WST_0_T_1360_F es de 138,94 ppb, en la muestra WST_50_T_1360_F es de 408,63 ppb y en la muestra WST_100_1360_F es de 681,80 ppb. En el caso del Al, la concentración liberada es superior a los límites establecidos para los clínkeres WST_0_T_1360_F y WST_100_1360_F, siendo inferior para el clínker WST_50_T_1360_F. Estableciendo la normativa el límite máximo en 900 ppb, en la muestra WST_0_T_1360_F se han liberado 1.689,78 ppb y en la muestra WST_100_1360_F 1.180,33 ppb.

Finalmente, para los límites máximos establecidos por la UE para el agua potable,[316] las concentraciones liberadas para los componentes Sb, As, Cd, Cu, Pb, Se, Fe, Mn, SO_4^{2-}, B y Ni, se encuentran por debajo de los límites establecidos. En el caso de los componentes Ba, Be, Tl, Ag, Zn y V no se encuentra información sobre sus límites específicos en la normativa. La concentración de Cr liberada por los tres clínkeres es superior al valor paramétrico máximo establecido de 50 ppb. En este caso, el Cr liberado en la muestra WST_0_T_1360_F es de 138,94 ppb, en la muestra WST_50_T_1360_F es de 408,63 ppb y en la muestra WST_100_1360_F es de 681,80 ppb. Para el Hg, la concentración máxima establecida es de 1 ppb. En los clínkeres WST_0_T_1360_F y WST_50_T_1360_F se han obtenido unas concentraciones liberadas inferiores al límite, pero en el caso del clínker WST_100_1360_F se han liberado 1,76 ppb. Para el Al, la concentración liberada es superior a los límites establecidos en los tres clínkeres. Siendo el límite máximo de 200 ppb, en la muestra WST_0_T_1360_F se han liberado 1.689,78 ppb, en la muestra WST_50_T_1360_F 368,08 ppb y en la muestra WST_100_1360_F 1.180,33 ppb.

Para los límites sobrepasados en el ensayo hay que tener en cuenta que el material que se está analizando es el clínker de cemento. De esta forma, lo más probable es que al utilizar el cemento final en los tres casos, una parte del Cr, del Al y del Hg se inmovilice en las fases mineralógicas formadas durante la hidratación de la matriz de cemento.[152,317] Por último, se comprueba que, al aumentar la cantidad de subproductos industriales

utilizados en los crudos, la liberación normalizada de Cr a las 24 h aumenta de 138,94 ppb con el 0% de subproductos industriales hasta 408,63 ppb con el 50% y hasta 681,80 ppb con el 100%. Considerando la oxidación del Cr a Cr (VI) durante el proceso de clinkerización y la influencia en el medioambiente durante la lixiviación,[152,318] puede ser posible que se requiera un agente reductor para asegurar que el Cr lixiviable en los morteros no supera el límite máximo establecido en las distintas normativas para agua potable.[314-316]

Tabla 73. Resultados químicos de los lixiviados del ensayo TCLP de la US-EPA (ppb) de los clínkeres finales y la concentración máxima de contaminantes para las características de toxicidad y para los límites máximos permisibles para el agua potable. Leyenda:

(+) Por debajo del límite de detección.

(-) No hay información disponible para este elemento.

(1) Rara vez se encuentra en el agua potable en concentraciones preocupantes para la salud.

(2) No es preocupante para la salud que los niveles causen problemas de aceptabilidad en el agua potable.

(3) No es preocupante para la salud a niveles que normalmente causan problemas de aceptabilidad en el agua potable. Sin embargo, hay circunstancias en las que el manganeso puede permanecer en solución a concentraciones más altas en algunas aguas ácidas o anaeróbicas, en particular las aguas subterráneas.

(4) Los datos disponibles son inadecuados para permitir la derivación del valor de la directriz basada en la salud.

(5) No es preocupante para la salud a los niveles que se encuentran en el agua potable.

Elemento	WST_0_T_1360_F	WST_50_T_1360_F	WST_100_1360_F	Límite de toxicidad para residuo peligroso TCLP US-EPA (ppb)[313]	Límite máximo permisible (ppb) agua potable		
					EPA[314]	OMS[315]	UE[316]
Sb	0,09	0,03	0,19	-	6	20	5
As	0,16	0,13	0,19	5.000	10	10	10
Ba	760,23	565,21	365,73	100.000	2.000	1.300	-
Be	0,26	0,03	0,00	-	4	(1)	-
Cd	0,01	0,02	0,06	1.000	5	3	5
Cr	138,94	408,63	681,80	5.000	100	50	50
Cu	8,93	6,36	8,15	-	1.300	2.000	2.000
Pb	0,00	0,00	0,00	5.000	15	10	10
Hg	0,00	0,09	1,76	200	2	6	1
Se	0,48	0,92	2,44	1.000	50	40	10
Tl	0,00	0,00	0,00	-	0,5	-	-
Al	1.689,78	368,08	1.180,33	-	200	900	200
Fe	9,63	7,88	2,21	-	300	(2)	200
Mn	0,35	0,00	0,00	-	50	(3)	50
Ag	0,00	0,00	0,00	5.000	100	(4)	-
SO_4^{2-}	+	+	+	-	250.000	(5)	250.000
Zn	0,00	0,00	0,00	-	5.000	(5)	-
B	0,00	0,00	6,70	-	-	2.400	1.000
Ni	0,00	0,00	0,00	-	-	70	20
V	0,25	0,15	10,07	-	-	-	-

3.5. Caracterización y propiedades del cemento de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico.

Una vez que se han estudiado las características de los clínkeres finales, fabricados en grandes cantidades, se procede al estudio y control de las características de los cementos. Para ello, es necesario fabricar el cemento mezclando el clínker final anteriormente estudiado con un regulador de fraguado, que en este caso es el yeso (Y). La proporción de Y incorporada en la fabricación de los cementos de nuestra investigación es del 5% en peso, ya que con esta cantidad se consiguen valores óptimos de resistencias y de demanda de agua del cemento. Todas las características del Y han sido estudiadas anteriormente en la sección "3.1. Caracterización de materias primas y subproductos industriales". Inicialmente, el Y es molido y tamizado para conseguir un tamaño de partícula inferior a 90 μm, comprobando tras el proceso de mezcla y homogeneización con el polvo de clínker de cemento, que el área superficial específica del conjunto es superior a 3.800 ± 100 (cm^2/g). Este valor de área superficial especifica es el objetivo marcado para el cemento final. Es necesario controlar correctamente el proceso de molienda del yeso, ya que hay que evitar la deshidratación pronunciada del mismo.

Una vez obtenido el cemento final para cada una de las tres composiciones estudiadas, se estudian sus propiedades y su evolución a diferentes tiempos de curado mediante la fabricación de probetas de mortero. Así, se realizan los ensayos de determinación del agua de consistencia, determinación del pH, determinación de los tiempos de fraguado inicial y final, determinación de la estabilidad a volumen, determinación de la resistencia mecánica a la compresión, determinación de la resistencia a la carbonatación, estudio de la evolución de las fases hidratadas del cemento mediante DRXP, estudio de la evolución de las fases hidratadas del cemento mediante MEB/EDS, estudio de la evolución de las fases hidratadas del cemento mediante ATR-FTIR y estudio de la evolución de la conductividad térmica del cemento con la hidratación.

Indicar que la nomenclatura de los cementos finales se determina, añadiendo a la parte delantera de la utilizada para el clínker final, las letras CEM_ de cemento, quedando las tres nomenclaturas como se muestra en la Tabla 74.

En el caso de los ensayos realizados a diferentes tiempos de curado, a la nomenclatura del cemento se le añade en la parte final el número de días de curado. Por ejemplo, para el cemento CEM_WST_0_T_1360_F a una edad de curado de 1 día, su denominación final será CEM_WST_0_T_1360_F_1.

Tabla 74. Nomenclatura de los cementos finales.

Crudo	Temperatura de clinkerización (ºC)	Nomenclatura del clínker final	Nomenclatura del cemento final
WST_0_T	1.360	WST_0_T_1360_F	CEM_WST_0_T_1360_F
WST_50_T	1.360	WST_50_T_1360_F	CEM_WST_50_T_1360_F
WST_100	1.360	WST_100_1360_F	CEM_WST_100_1360_F

3.5.1. Determinación del agua de consistencia.

Los resultados de la determinación del agua (%) necesaria para la obtención de la consistencia normal del cemento, utilizando el aparato de Vicat, se presentan en la Tabla 75. Este ensayo está realizado según la norma UNE-EN 196-3:2017.[234]

De esta forma, se comprueba que la sustitución de un 50% en peso de subproductos industriales por las materias primas empleadas en el cemento control (CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F), no modifica el agua necesaria para conseguir la consistencia normal, siendo prácticamente equivalente, con una diferencia inferior al 0,50% en peso. En el caso del cemento fabricado en su totalidad con subproductos industriales (CEM_WST_100_1360_F), el porcentaje de agua necesaria para alcanzar la consistencia normal es superior a la de los otros dos cementos, siendo el resultado ~ 30,77% en peso. Indicar que el valor normal para las pastas de cemento varía entre el 26% y el 33% de adición de agua al cemento seco en polvo,[319] por lo que, en el caso de los tres cementos estudiados, sus resultados están dentro de los valores límite típicos.

Tabla 75. Agua de consistencia (%) de los cementos finales.

	Agua de consistencia (%)
CEM_WST_0_T_1360_F	28,80 ± 0,05
CEM_WST_50_T_1360_F	28,35 ± 0,05
CEM_WST_100_1360_F	30,77 ± 0,05

3.5.2. Determinación del pH.

El pH de los tres tipos de cemento fabricados (Tabla 76) se ha determinado por triplicado mediante un pHmetro de mesa. Según la ficha de datos de seguridad para el producto "Cemento",[320,321] el pH del cemento Portland debe ser básico entre 11 y 13,5. De esta forma se comprueba cómo los tres cementos (CEM_WST_0_T_1360_F, CEM_WST_50_T_1360_F y CEM_WST_100_1360_F) poseen valores de pH dentro de los valores exigidos al cemento Portland ordinario (CPO). Este valor de pH será muy importante para las posteriores utilizaciones del cemento en la fabricación de hormigón armado o mortero con refuerzo metálico.

Tabla 76. pH de los cementos finales.

	pH
CEM_WST_0_T_1360_F	12,59 ± 0,01
CEM_WST_50_T_1360_F	12,23 ± 0,47
CEM_WST_100_1360_F	12,89 ± 0,12

3.5.3. Determinación del tiempo de fraguado.

Los resultados de la determinación del tiempo de principio de fraguado (min) y del tiempo de final de fraguado (h), utilizando el aparato de Vicat con la aguja correspondiente para cada ensayo, se presentan en la Tabla 77. Este ensayo está realizado según la norma UNE-EN 196-3:2017.[234] El principio de fraguado es el momento en el que la pasta de cemento pasa del estado líquido al estado plástico, siendo el final de fraguado el momento en el que la pasta de cemento pasa del estado plástico al estado sólido.

Según la norma UNE-EN 197-1:2011,[20] los valores mínimos del tiempo de principio de fraguado vienen clasificados en función de la resistencia a la compresión característica de cada tipo de cemento. Según esta clasificación,[20] para los cementos con la categoría resistente 32,5, el tiempo de principio de fraguado debe ser mayor de 75 minutos; para los cementos con la categoría resistente 42,5, el tiempo de principio de fraguado debe ser mayor de 60 minutos y, finalmente, para los cementos con la categoría resistente 52,5, el tiempo de principio de fraguado debe ser mayor de 45 minutos.

Según los resultados de la Tabla 77, para los tiempos de principio de fraguado de los tres cementos fabricados, se cumple en todos los casos con la especificación marcada en la norma UNE-EN 197-1:2011.[20] Es importante destacar cómo el valor del tiempo de principio de fraguado varía entre los tres tipos de cemento, decreciendo drásticamente a mayores porcentajes de subproductos industriales utilizados. De esta forma, el cemento CEM_WST_0_T_1360_F tiene un tiempo de principio de fraguado de 270 ± 5 min, el cemento CEM_WST_50_T_1360_F de 220 ± 5 min y el cemento CEM_WST_100_1360_F de 90 ± 5 min.

En el caso del tiempo de final de fraguado (Tabla 77), se observa cómo, al igual que con los tiempos de principio de fraguado, a mayor proporción de subproductos industriales en su composición, es necesario un menor tiempo final de fraguado. Así, el cemento CEM_WST_0_T_1360_F tiene un tiempo de final de fraguado de 5,5 ± 0,16 h, el cemento CEM_WST_50_T_1360_F de 4,58 ± 0,16 h y el cemento CEM_WST_100_1360_F de 2,25 ± 0,16 h.

De forma general, también se puede observar cómo los intervalos de tiempo transcurridos entre el principio y el final de fraguado entre los diferentes cementos disminuye significativamente. De esta forma, el cemento CEM_WST_0_T_1360_F tiene un intervalo entre el principio y el final de fraguado de 60 min, el cemento CEM_WST_50_T_1360_F de 54,8 min y el cemento CEM_WST_100_1360_F de 45 min.

Una de las posibles causas de la disminución del tiempo de fraguado es la rápida formación de etringita, la cual debe su formación a la mayor proporción de aluminatos que reaccionan con los sulfatos presentes en el cemento. Según la sección “3.2. Diseño y caracterización de crudos”, la suma de C_3A y de C_4AF en los tres clínkeres finales con los que se ha fabricado el cemento son: para el clínker WST_0_T un 19,29% en peso, para el clínker WST_50_T un 22,02% en peso y para el clínker WST_100 un 25,23% en peso.

En todos los casos se comprueba que, independientemente de la composición de los cementos fabricados, se superan los tiempos de principio y de final de fraguado según la norma UNE-EN 197-1:2011.[20]

Tabla 77. Tiempos de principio (min) y de final (h) de fraguado de los cementos fabricados.

	Tiempo de principio de fraguado (min)	Tiempo de final de fraguado (h)
CEM_WST_0_T_1360_F	270 ± 5	5,5 ± 0,16
CEM_WST_50_T_1360_F	220 ± 5	4,58 ± 0,16
CEM_WST_100_1360_F	90 ± 5	2,25 ± 0,16

3.5.4. Determinación de la estabilidad a volumen.

Los resultados de la determinación de la estabilidad a volumen se presentan en la Tabla 78. Este ensayo está realizado según la norma UNE-EN 196-3:2017.[234]

Los resultados obtenidos muestran que en ninguno de los cementos analizados se ha producido una separación entre las agujas de Le Chatelier superior al límite marcado por la normativa para considerar el cemento como expansivo. Según la norma UNE-EN 197-1:2011,[20] la expansión de volumen sufrida por las agujas de Le Chatelier no puede ser superior a 10 mm. De esta forma, en el cemento CEM_WST_0_T_1360_F la separación sufrida en el proceso ha sido de 0,00 ± 0,00 mm, en el cemento CEM_WST_50_T_1360_F ha sido de 0,50 ± 0,71 mm y en el cemento CEM_WST_100_1360_F ha sido de 0,00 ± 0,00 mm.

La principal razón de la nula o baja expansividad de los cementos estudiados es el bajo contenido en MgO y en CaO libre, siendo estos compuestos los que mayor efecto tienen en la expansividad de las pastas de cemento.[41,322] Hay que recordar que precisamente estos dos parámetros han sido definitivos en el momento de eliminar clínkeres candidatos a continuar con el proceso de estudio en esta investigación. Tal y como se indica en la sección “3.4. Clinkerización final a temperatura óptima”, para el cemento CEM_WST_0_T_1360_F la cantidad de MgO, según el ensayo de FRX, es de 1,41% y la cantidad de CaO libre, según el método del etilenglicol, es de 0,43%. Para el cemento CEM_WST_50_T_1360_F, los valores son de 1,29% para el MgO y 0,52% para el CaO libre. En el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F, los valores son de 1,20% para el MgO y 0,24% para el CaO libre.

Tabla 78. Expansividad (mm) de los cementos fabricados.

	Expansividad (mm)
CEM_WST_0_T_1360_F	0,00 ± 0,00
CEM_WST_50_T_1360_F	0,50 ± 0,71
CEM_WST_100_1360_F	0,00 ± 0,00

3.5.5. Determinación de la resistencia mecánica a la compresión.

Para la determinación de la resistencia mecánica a la compresión del cemento se ha procedido a fabricar diferentes probetas de mortero de cemento de dimensiones 40x40x160 mm, según lo establecido en la norma UNE-EN 196-1:2018.[215] Los materiales utilizados para fabricar las probetas de mortero han sido los diferentes cementos estudiados en esta investigación y arena normalizada CEN. Dichas probetas se han curado según el procedimiento que indica la norma a los tiempos de 1, 2, 3, 7, 28 y 90 días. Transcurridos los días de curado, se ha procedido a ensayar las probetas para determinar su resistencia mecánica a la compresión según la norma UNE-EN 196-1:2018.[215] Los resultados de la determinación de la resistencia mecánica a la compresión a diferentes tiempos de curado se presentan en la Tabla 79.

Como se esperaba para los cementos con alto contenido en silicato dicálcico (belita), las resistencias iniciales son significativamente menores en comparación con las resistencias desarrolladas por los cementos Portland ordinarios (CPO).[151] La estabilización natural de las estructuras de la belita activa no han sido suficientes para mejorar la resistencia inicial de estos cementos. Además, las resistencias desarrolladas tienen una tendencia decreciente a medida que aumenta el porcentaje de subproductos industriales en la composición del cemento si se comparan los tres tipos para los mismos días de curado.

La razón para este fenómeno puede deberse a la composición diseñada para los cementos estudiados y no al uso de materias primas o subproductos industriales para la fabricación del crudo. Las resistencias iniciales son desarrolladas por el silicato tricálcico o alita (C_3S), siendo la proporción en cada uno de los tres cementos CEM_WST_0_T_1360_F, CEM_WST_50_T_1360_F y CEM_WST_100_1360_F del 19,00% en peso, 16,04% en peso y 11,72% en peso, respectivamente.

En el caso de la resistencia a largo plazo, su desarrollo viene determinado por el silicato dicálcico o belita (C_2S), ya que su cinética de hidratación es más lenta que la de la alita.[150] En este caso, la proporción de los tres cementos es más estable, con un 61,71% en peso para el cemento CEM_WST_0_T_1360_F, un 61,94% en peso para el cemento CEM_WST_50_T_1360_F y un 63,06% en peso para el cemento CEM_WST_100_1360_F. Además, en conjunto podemos diferenciar que el porcentaje total de silicatos cálcicos en los tres tipos de cementos es del 80,71% en peso, 77,98% en peso y del 74,78% en peso, respectivamente. Se observa una proporción más estable en los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F, aunque en el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F el porcentaje de silicatos es ~ 6% inferior con respecto al primero de ellos. Dichas variaciones son representativas de las diferencias encontradas en las resistencias mecánicas a la compresión para los diferentes días de curado (Tabla 79).

De forma general se puede indicar que a medida que aumentan los tiempos de hidratación en las tres muestras, aumenta la resistencia mecánica a la compresión de éstas. Aunque para los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F las resistencias son muy parecidas con pequeñas variaciones en la tendencia hasta los 90 días, en el caso de las probetas fabricadas con cemento CEM_WST_100_1360_F se observa una resistencia inicial a compresión hasta el día 2 de curado, equivalente a la de las otras composiciones, si bien a partir del día 2 de curado, la diferencia es cada vez mayor hasta el día 90 de curado. Estos resultados se pueden comprobar de forma gráfica en la Figura 212, donde se observa cómo las líneas de color rojo (CEM_WST_0_T_1360_F) y de color azul (CEM_WST_50_T_1360_F) siguen una tendencia común hasta los 90 días de curado, quedando en todo momento a partir del día 2 de curado la línea de color verde (CEM_WST_100_1360_F) por debajo de ellas, cada vez a una mayor distancia. En el caso de los resultados obtenidos para los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F, se comprueba cómo la mayor parte de la resistencia se genera entre los días de curado 7 (6,25 ± 0,05 MPa y 6,40 ± 0,00 MPa, respectivamente) y 28 (42,15 ± 0,05 MPa y 39,15 ± 0,65 MPa, respectivamente), creciendo en menor medida la resistencia nominal a largo plazo hasta el día 90 (48,60 ± 0,50 MPa y 47,70 ± 1,60 MPa, respectivamente) que es el tiempo máximo de hidratación estudiado.

En el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F, la línea es mucho más estable, sin grandes saltos de resistencia a lo largo de los días de curado, llegando a los 28 días de

curado a una resistencia mecánica a la compresión de 10,30 ± 0,10 MPa y a los 90 días hasta los 22,90 ± 0,90 MPa. Para los resultados de resistencia nominal a 28 días de curado, los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F presentan valores comparables con el cemento Portland ordinario CEM I 32.5N (≥ 32,5 MPa y ≤ 52,5 MPa), según la norma UNE-EN 197-1:2011,[20] si bien el cemento CEM_WST_100_1360_F no llega a adquirir valores comparables con los CPO.

Tabla 79. Resistencia mecánica a la compresión (MPa) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado.

Tiempo de curado (días)	Resistencia mecánica a la compresión (MPa)		
	CEM_WST_0_T_1360_F	CEM_WST_50_T_1360_F	CEM_WST_100_1360_F
1	1,50 ± 0,00	1,65 ± 0,05	1,75 ± 0,05
2	2,50 ± 0,10	2,80 ± 0,10	2,05 ± 0,05
3	3,50 ± 0,10	3,30 ± 0,10	2,35 ± 0,05
7	6,25 ± 0,05	6,40 ± 0,00	3,45 ± 0,05
28	42,15 ± 0,05	39,15 ± 0,65	10,30 ± 0,10
90	48,60 ± 0,50	47,70 ± 1,60	22,90 ± 0,90

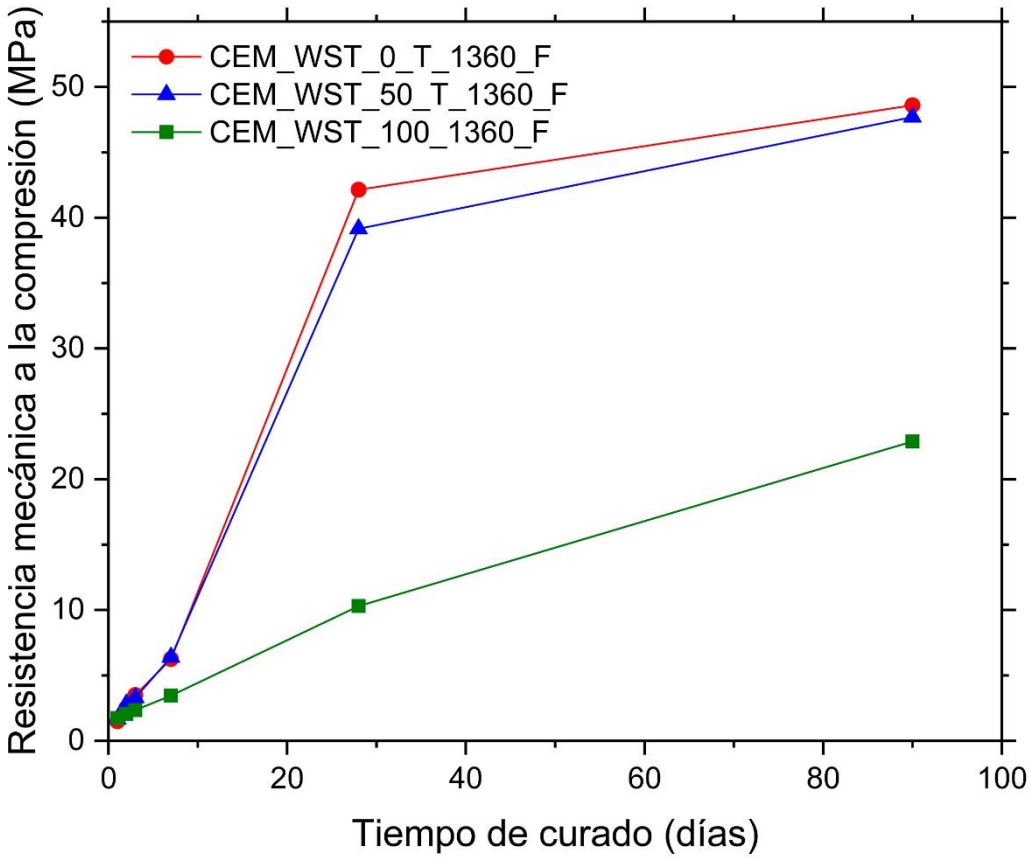


Figura 212. Evolución de la resistencia mecánica a la compresión (MPa) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado.

3.5.6. Determinación de la resistencia a la carbonatación del cemento.

Uno de los principales usos del cemento en la construcción es mediante la fabricación de hormigón armado para la construcción de estructuras y edificios. El hormigón armado es un elemento estructural que se compone de la mezcla de hormigón (cemento, agua y áridos como elementos básicos) y acero estructural. Para preservar las características del acero estructural y evitar su corrosión es necesario comprobar si permanece estable en el hormigón la elevada alcalinidad que se desarrolla por la hidratación de las fases del cemento, siendo los principales productos de hidratación la portlandita [$Ca(OH)_2$] y los hidróxidos de sodio y potasio. Si los componentes alcalinos, como por ejemplo la portlandita, reaccionan con el CO_2 atmosférico, disminuye el pH del mortero o del hormigón, produciéndose su carbonatación.[323] En caso de descender el pH por efecto de la carbonatación puede producirse la corrosión y oxidación del acero, poniendo en peligro la estabilidad estructural del conjunto. Para comprobar si se genera carbonatación en las muestras de mortero (cemento, agua y arena) fabricadas con el cemento de nuestra investigación, se utiliza el método de ensayo con fenolftaleína.[235]

En la Figura 213 se puede comprobar gráficamente la superficie ensayada para las probetas de mortero fabricadas con cemento CEM_WST_0_T_1360_F, en la Figura 214 para las fabricadas con el cemento CEM_WST_50_T_1360_F y en la Figura 215 para las fabricadas con cemento CEM_WST_100_1360_F. En todas ellas se ha procedido a añadir la cantidad de disolución de fenolftaleína necesaria para cubrir la sección y comprobar que cambia de color en su totalidad, del gris propio del mortero al rojo-púrpura que produce el indicador.[235] Además, se puede comprobar en la Tabla 80 cómo en todos los casos, ya que el ensayo se ha realizado por triplicado, la profundidad de carbonatación ha sido de 0,00 ± 0,00 mm, independientemente del tipo de cemento utilizado para fabricar las probetas de mortero o de los días de curado. Por tanto, se puede asegurar que los morteros ensayados hasta la edad de curado de 90 días presentan un pH lo suficientemente alcalino para que se pueda asegurar la pasividad del acero, en caso de que se añadiera una estructura metálica.

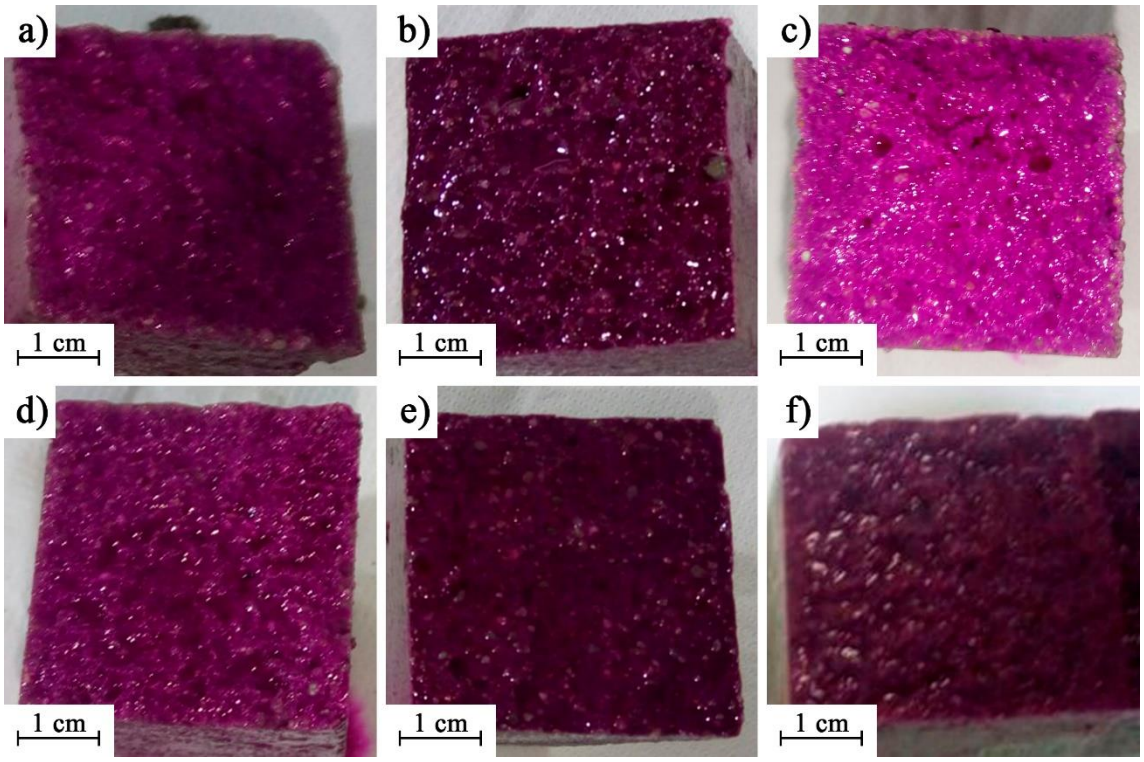


Figura 213. Resistencia a la carbonatación del cemento CEM_WST_0_T_1306_F a los tiempos de curado: a) 1 día, b) 2 días, c) 3 días, d) 7 días, e) 28 días y f) 90 días.

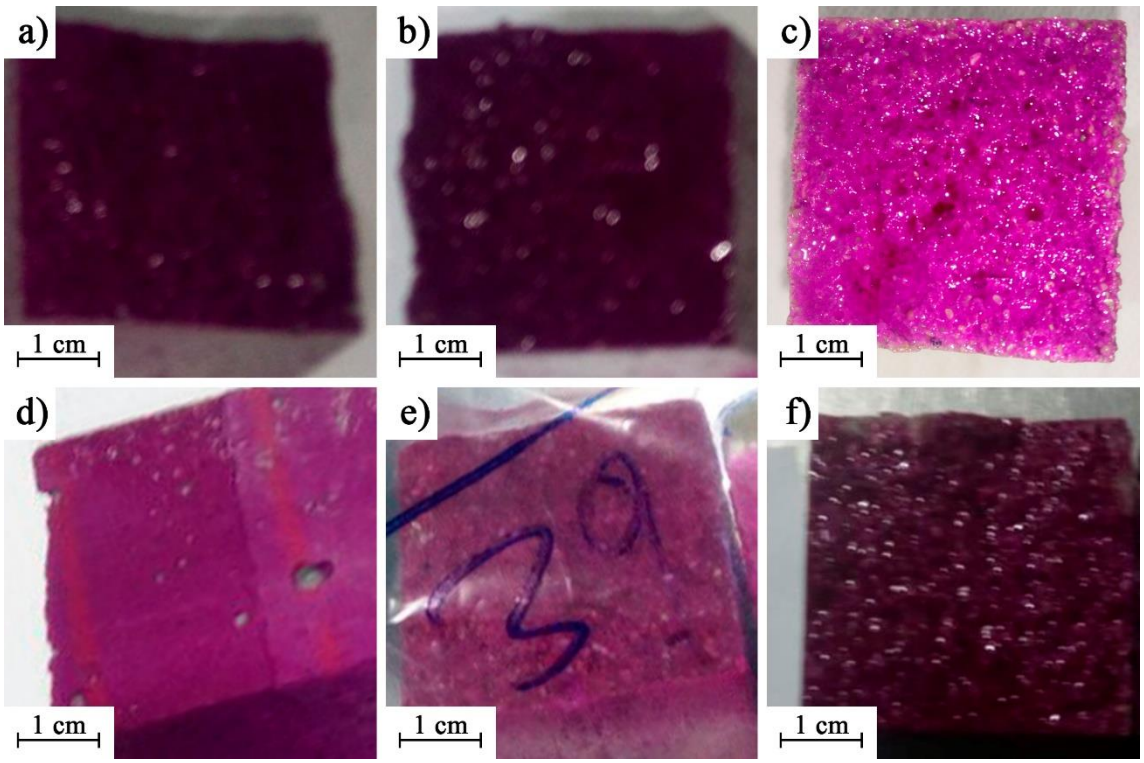


Figura 214. Resistencia a la carbonatación del cemento CEM_WST_50_T_F_1360 a los tiempos de curado: a) 1 día, b) 2 días, c) 3 días, d) 7 días, e) 28 días y f) 90 días.

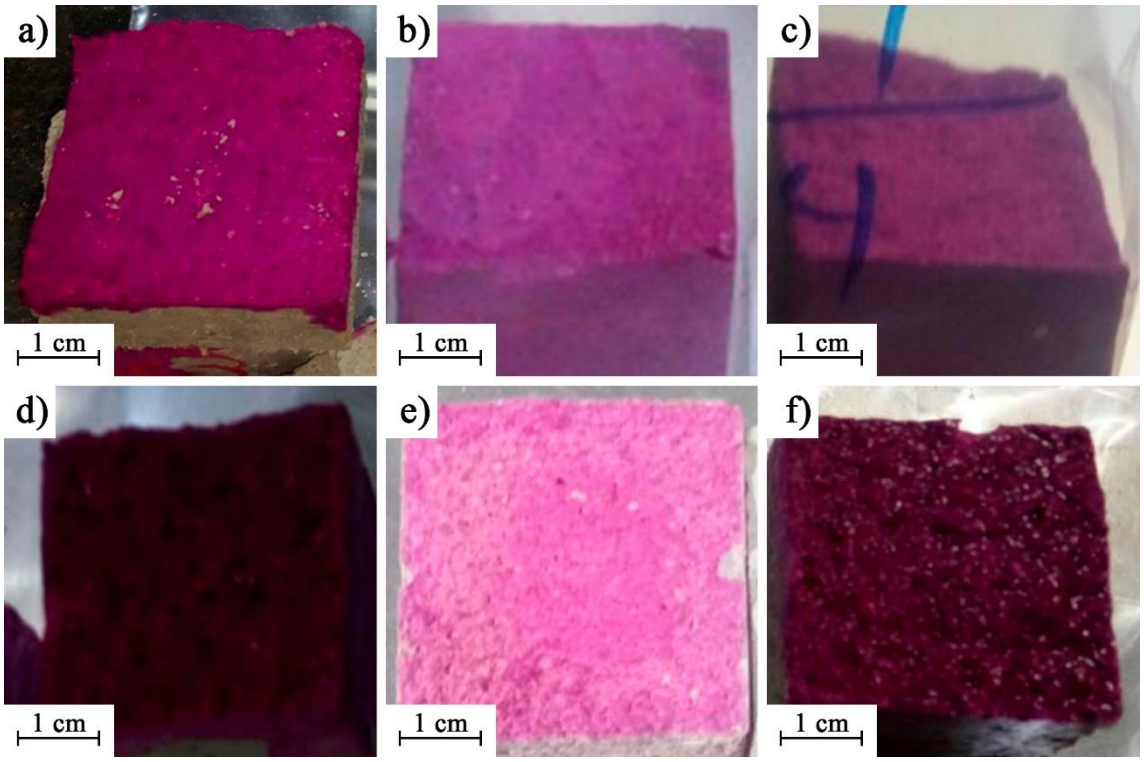


Figura 215. Resistencia a la carbonatación del cemento CEM_WST_100_F_1360 a los tiempos de curado: a) 1 día, b) 2 días, c) 3 días, d) 7 días, e) 28 días y f) 90 días.

Tabla 80. Profundidad de carbonatación (mm) producida en los cementos fabricados para diferentes edades de curado.

Tiempo de curado (días)	Profundidad de carbonatación (mm)		
	CEM_WST_0_T_1360_F	CEM_WST_50_T_1360_F	CEM_WST_100_1360_F
1	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
2	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
3	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
7	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
28	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
90	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

3.5.7. Estudio de la evolución del cemento con la hidratación mediante DRXP.

El ensayo de difracción de rayos X en polvo (DRXP) se ha realizado sobre los tres tipos de cemento para diferentes tiempos de curado, concretamente para 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días. De esta forma se evalúa la presencia de las fases cristalinas de mayor interés y la evolución de las fases cristalinas en las pastas de cemento hidratadas con su curado.

De forma general, las fases cristalinas identificadas coinciden para las pastas de los tres tipos de cemento CEM_WST_0_T_1360_F (Figura 216), CEM_WST_50_T_1360_F (Figura 217) y CEM_WST_100_1360_F (Figura 218). Concretamente las fases identificadas son: portlandita (CH), etringita (AFt), calcita ($CaCO_3$), belita (C_2S) y ferrito aluminato tetracálcico (C_4AF).

En la Figura 216 se pueden examinar los difractogramas para cada edad de curado del cemento CEM_WST_0_T_1360_F. Se observa que, en los días iniciales de curado, los picos referentes a las fases cristalinas anhidras, concretamente la fase belita, poseen una alta intensidad, la cual va disminuyendo conforme avanza el proceso de hidratación. El principal pico de belita se puede identificar en el rango de 30-33 º 2θ. En los días iniciales de curado también se identifican como fases hidratadas más importantes la portlandita y la etringita. En el caso de la etringita, se observa cómo a partir del día 7 de hidratación, la intensidad de los picos disminuye, aunque se mantiene su identificación hasta el día 90 de curado. Para la portlandita, puede observarse cómo sus picos característicos aumentan en intensidad con la hidratación, pudiendo identificar esta evolución principalmente en los rangos ~ 18-20 º 2θ y ~ 33-35 º 2θ. A la edad de curado de 90 días, los picos con mayor intensidad coinciden con los de la fase hidratada portlandita.

En la Figura 217 se observan los difractogramas para cada edad de curado del cemento CEM_WST_50_T_1360_F. Para las edades iniciales de curado, tal y como sucede en las pastas de cemento CEM_WST_0_T_1360_F, los picos de mayor intensidad corresponden a las fases cristalinas anhidras, principalmente a la fase belita en el rango ~ 30-33 º 2θ. Las intensidades de los picos de esta fase cristalina tienen la tendencia a disminuir conforme aumenta el grado de hidratación de las pastas con el tiempo, pudiendo observarse una notable disminución de la intensidad a partir del día 28 y, de forma más acentuada, en el difractograma correspondiente al día 90 de curado. Con respecto a las fases hidratadas, en el día 1 de curado se identifican como fases cristalinas principales la portlandita y la etringita. Se observa una menor intensidad de los picos de las fases hidratadas en los primeros días de hidratación comparándolos con la misma edad para el cemento CEM_WST_0_T_1360_F. Sin embargo, en el caso de la portlandita, a partir del día 14 la intensidad de los picos es equivalente, pudiendo observarlo principalmente en el pico situado en el rango de ~ 18-20 º 2θ. A los 90 días de curado de las pastas de

cemento, el pico de la portlandita situado en el rango indicado anteriormente posee una mayor intensidad en el cemento CEM_WST_50_T_1360_F.

En la Figura 218 se muestran los difractogramas para cada edad de curado del cemento CEM_WST_100_1360_F. En este caso, los picos identificados para la fase cristalina anhidra belita son los que mayor intensidad poseen a todas las edades de curado, incluida la de 90 días. Por el contrario, el pico de mayor intensidad para la fase hidratada portlandita en el rango de ~ 18-20 º 2θ, que en los cementos anteriores era el pico de mayor intensidad a partir de los 90 días de hidratación, apenas posee evolución en los primeros 28 días de curado. En el día 90 se observa una mayor intensidad de este pico con respecto al día 28, pero en ningún caso las intensidades son comparables con las de los otros dos tipos de cementos estudiados. Los picos de mayor intensidad de la etringita se mantienen en intensidad conforme aumentan los días de curado, pudiendo observar una disminución en el día 90. En el caso de la etringita, se observa que la intensidad de sus picos se mantiene durante más tiempo de curado en el cemento CEM_WST_100_1360_F con respecto a los otros dos. Estas observaciones pueden indicar que la hidratación del cemento CEM_WST_100_1360_F es mucho más lenta que la de los otros dos cementos, lo que también se corrobora en el ensayo de resistencia mecánica a la compresión, donde la evolución de la resistencia con la hidratación es mucho más lenta.

En la Figura 219 se ha realizado una comparación de los difractogramas para cada una de las pastas de cemento hidratadas a la edad de 28 días. Las principales diferencias para las fases hidratadas se encuentran en el rango ~ 18-20 º 2θ, donde la portlandita tiene una mayor intensidad relativa para los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F, así como en los picos de mayor intensidad de la etringita, donde se comprueba que en el cemento CEM_WST_100_1360_F esta intensidad es mayor. Además, se observa que en el rango de ~ 30-33 º 2θ, donde se encuentran los picos de mayor intensidad para la fase belita anhidra, en los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F sus intensidades son equivalentes, mientras que en el cemento CEM_WST_100_1360_F la intensidad es mucho mayor. Esto demuestra que el cemento CEM_WST_100_1360_F exhibe una hidratación más lenta y, por tanto, necesita de mayores tiempos para conseguir el mismo grado de hidratación de sus fases.

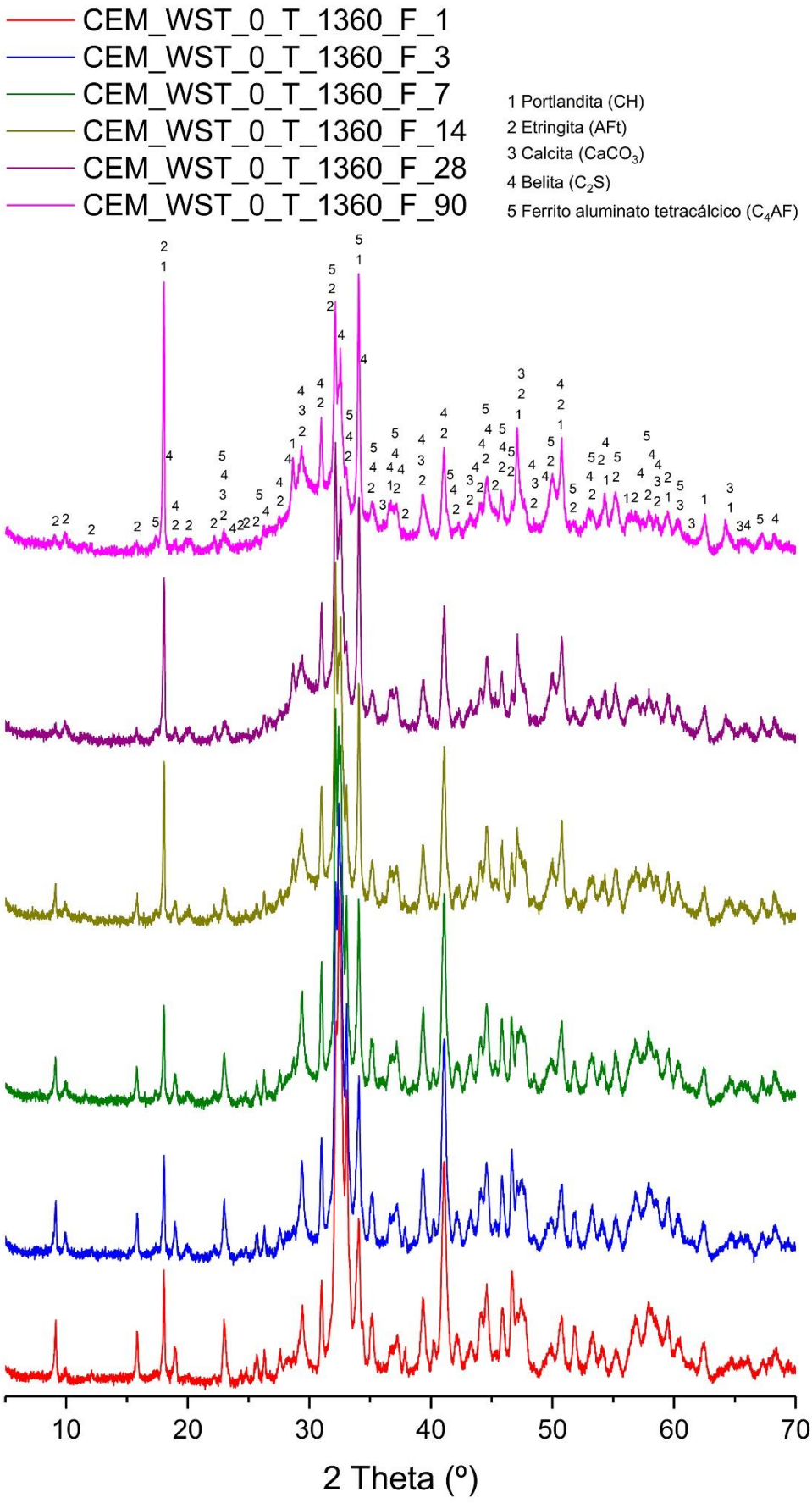


Figura 216. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_0_T_1360_F para diferentes tiempos de curado.

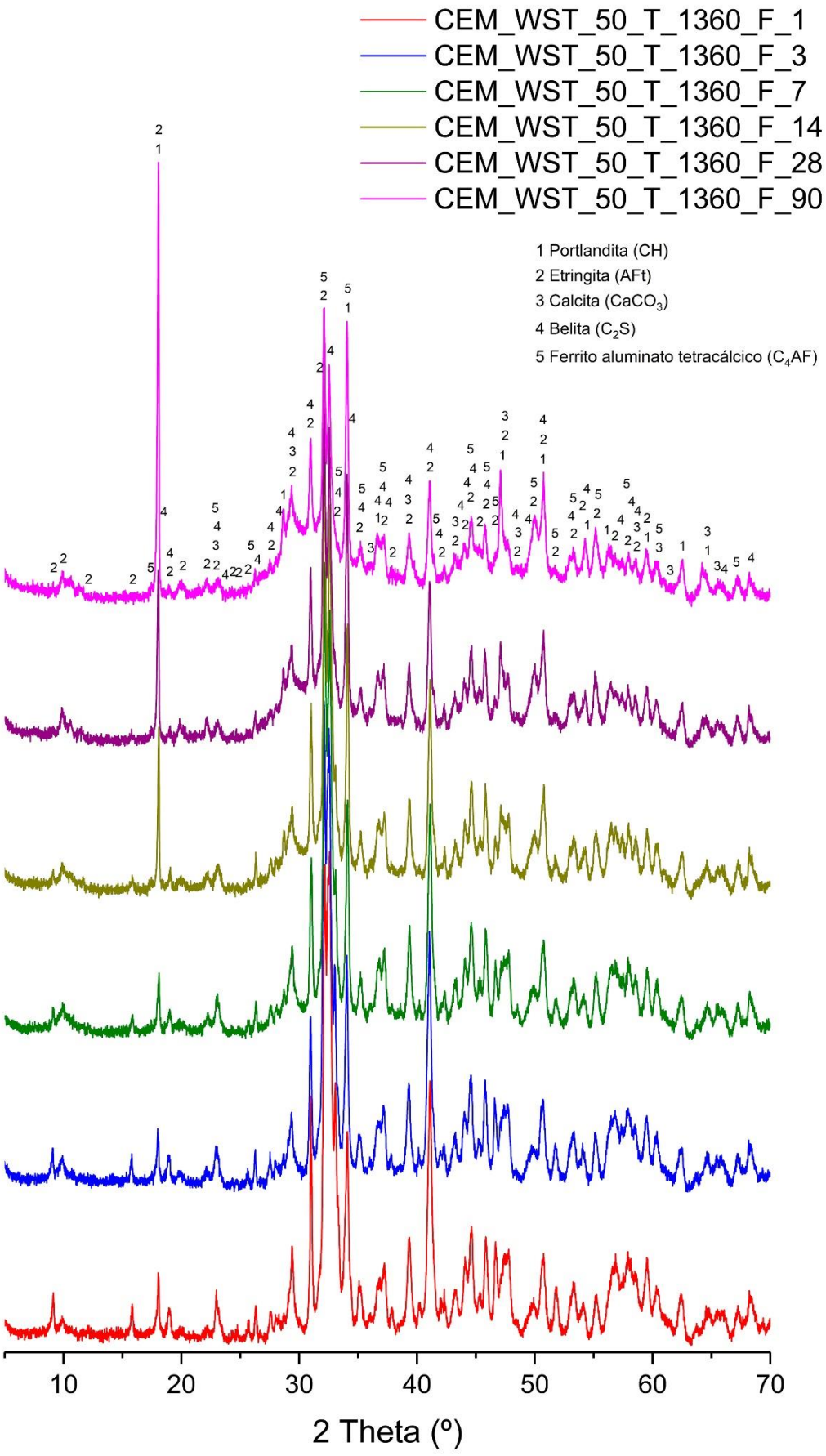


Figura 217. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_50_T_1360_F para diferentes tiempos de curado.

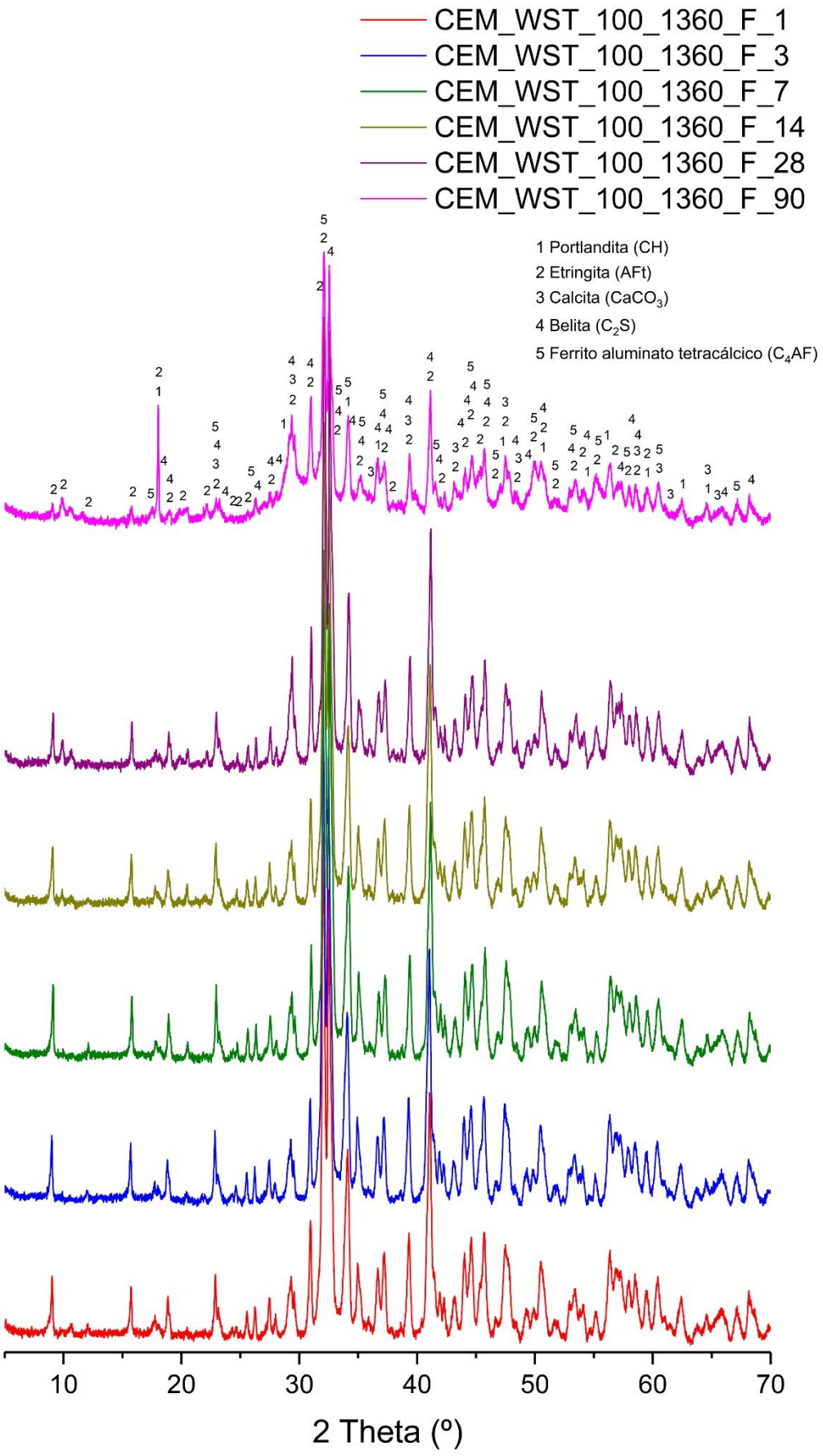


Figura 218. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_100_1360_F para diferentes tiempos de curado.

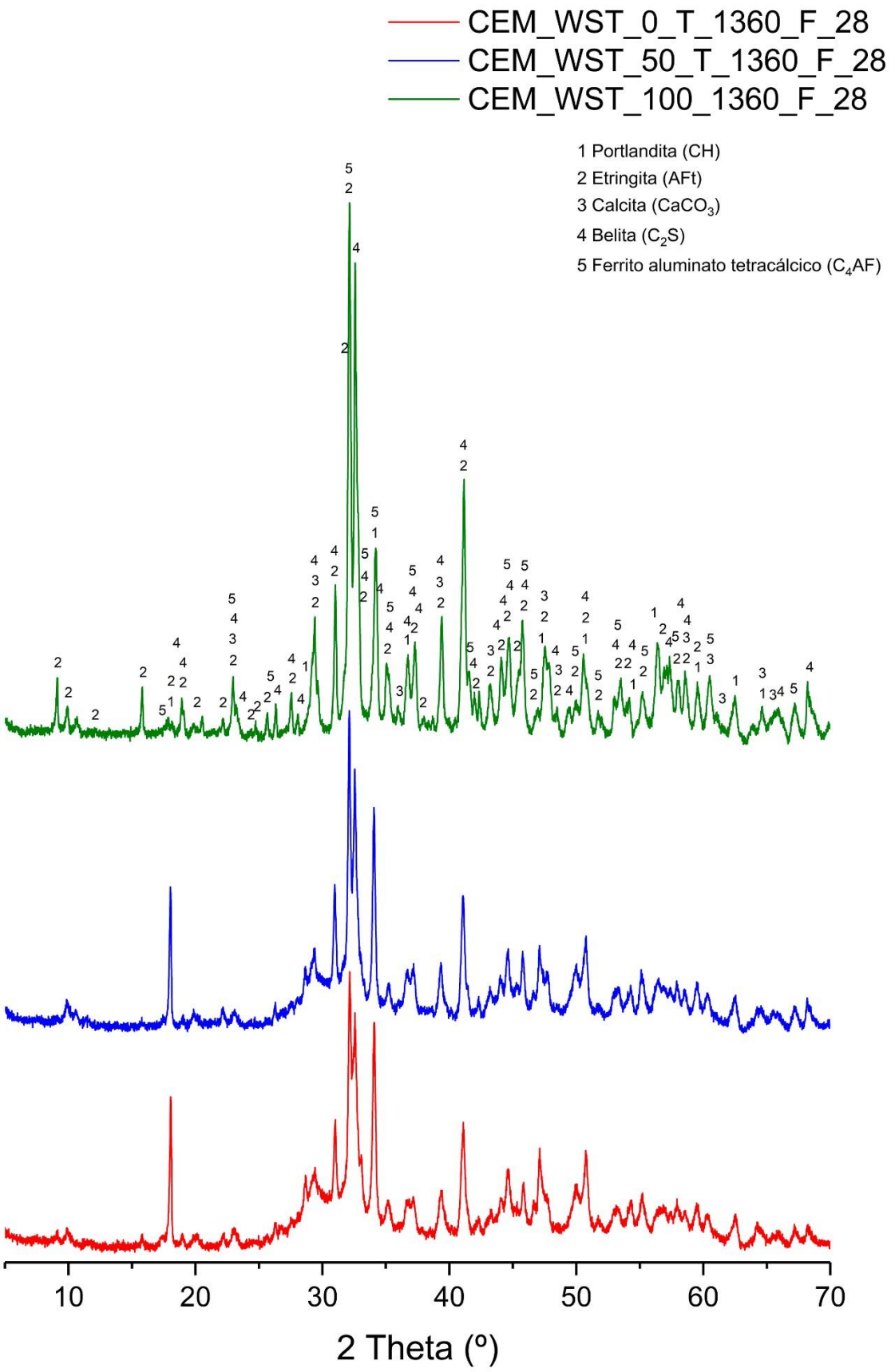


Figura 219. Difractograma de rayos X comparativo de las pastas de cemento CEM_WST_0_T_1360_F (línea roja), CEM_WST_50_T_1360_F (línea azul) y CEM_WST_100_1360_F (línea verde) para 28 días de curado.

3.5.8. Estudio de la evolución del cemento con la hidratación mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS).

La evolución de las pastas de cemento hidratadas a diferentes días de curado ha sido estudiada por microscopía electrónica de barrido y análisis químico por espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (MEB/EDS). El análisis de las distintas micrografías y de los espectros EDS permite obtener una mejor comprensión de los procesos de hidratación. En el caso del análisis por EDS, hay que indicar que, debido a la proximidad de las distintas partículas, en muchos casos el resultado obtenido puede verse alterado por la influencia subyacente de las partículas cercanas a la zona de análisis. Esto puede provocar una variación en la relación atómica de los EDS con respecto a las fórmulas químicas de las distintas fases. Indicar que las características de cada uno de los productos de hidratación presentes en las pastas de cemento han sido anteriormente explicadas en la sección “1.1.6. Pasta de cemento hidratada”.

Como se ha indicado anteriormente, la matriz en la cual se alojan todos los cristales está compuesta por una fase amorfa denominada gel C-S-H. Este gel C-S-H posee un aspecto fibroso de crecimiento reticular al inicio de la hidratación (Figura 220). Con el avance de la hidratación, el gel C-S-H puede adquirir una morfología reticular o una morfología masiva con crecimiento geliforme indefinido. En el caso del gel C-S-H es muy importante la relación Ca/Si existente, ya que esta relación marcará la densidad del mismo y, por tanto, el tiempo de hidratación necesario.

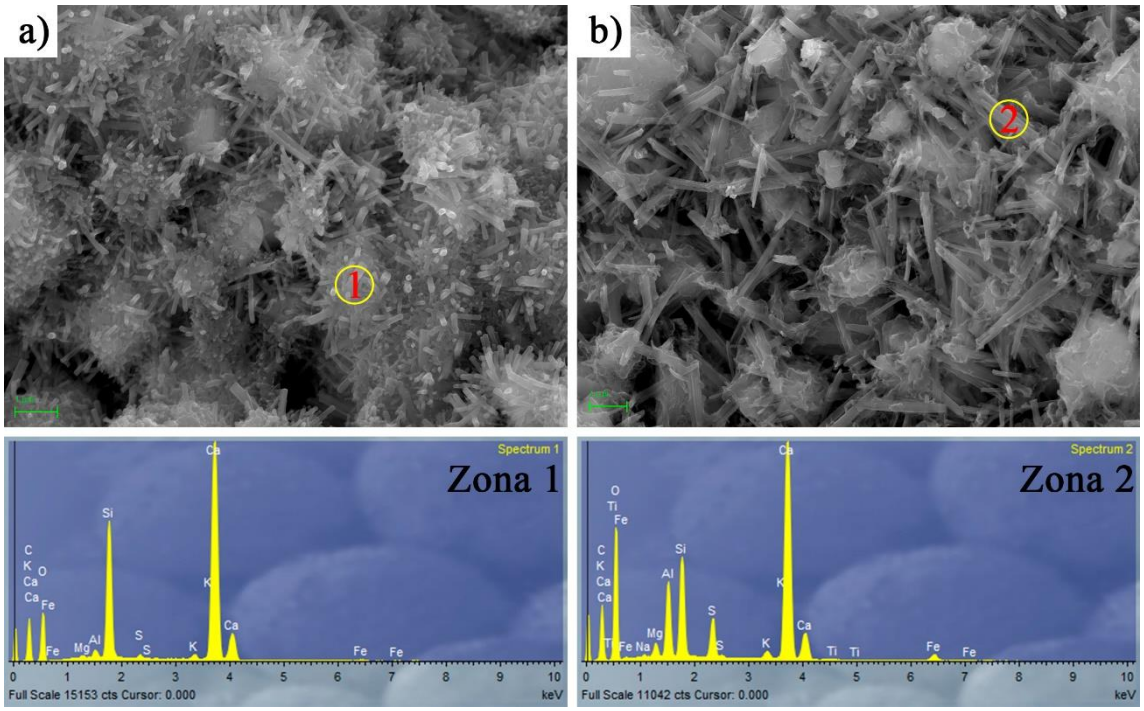


Figura 220. Micrografías MEB con detalle de crecimiento reticular del gel C-S-H y espectros EDS en las zonas 1-2. a) CEM_WST_0_T_1360_F_1 (30.000X) y b) CEM_WST_100_1360_F_1 (20.000X). Zona 1: C-S-H y Zona 2: C-H-S.

En la Figura 221 se muestra el estudio realizado por MEB/EDS sobre la hidratación de los tres tipos de cemento investigados para las edades de curado de 1 y 3 días. Para la edad de 1 día de curado, se observa un crecimiento de las fases hidratadas similar para los tres cementos, aunque en el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F_1 se distinguen ramificaciones del gel C-S-H reticular de mayor tamaño. En el caso de las micrografías obtenidas para 3 días de curado, de forma general se observa un mayor crecimiento del gel C-S-H, si bien se distingue mejor la estructura reticular característica en el cemento CEM_WST_100_1360_F_3. En el caso del cemento CEM_WST_0_T_1360_F_3 y CEM_WST_50_T_1360_F_3 las ramificaciones tienen menor longitud, formándose grupos cada vez más compactados. Además, se empiezan a observar cristales que se identifican como portlandita (CH).

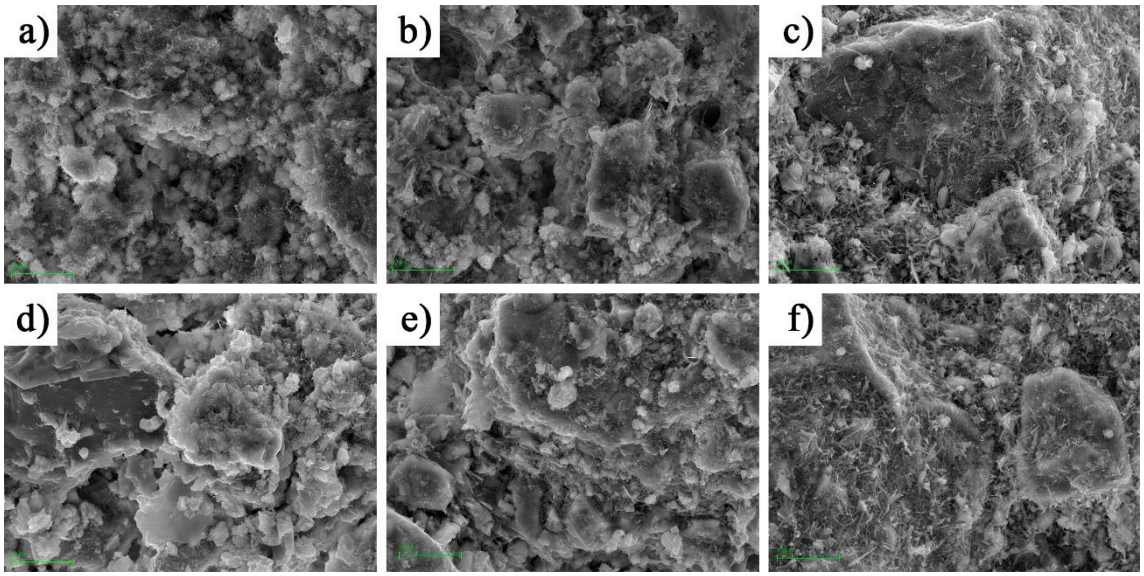


Figura 221. Comparativa de micrografías MEB del gel C-S-H (5.000X) para: a) CEM_WST_0_T_1360_F_1, b) CEM_WST_50_T_1360_F_1, c) CEM_WST_100_1360_F_1, d) CEM_WST_0_T_1360_F_3, e) CEM_WST_50_T_1360_F_3 y f) CEM_WST_100_1360_F_3.

En la Figura 222 se presentan distintas micrografías de los tres cementos, obtenidas a 500X para las edades de 28 y 90 días de curado. En todas ellas se puede comprobar cómo el gel C-S-H es el producto de hidratación que se produce en mayor cantidad, aunque también se distinguen cristales de portlandita (CH) y etringita (AFt). Además, se distinguen poros de mayor tamaño en las micrografías de los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F, lo cual indica un comportamiento diferente de las pastas de cemento en la compactación. De forma general, se observan cristales compactos y densos de C-S-H debido a la participación del silicato dicálcico (C_2S) en la hidratación.[152] Además, se distingue un refinamiento de la estructura porosa de la matriz de gel C-S-H conforme avanza el tiempo de hidratación.

Es importante destacar que diversas investigaciones han indicado que la relación Ca/Si está íntimamente ligada con la naturaleza del tipo de gel C-S-H formado, que puede ser de alta densidad (HD) o de baja densidad (LD).[324] En la Tabla 81 se indican los valores obtenidos para la relación Ca/Si en el gel C-S-H de las muestras de cemento CEM_WST_0_T_1360_F, CEM_WST_50_T_1360_F y CEM_WST_100_1360_F a las edades de 28 y 90 días de curado. Según estos análisis, el gel C-S-H formado a los 28 días de curado es más denso en el cemento CEM_WST_50_T_1360_F, seguido del cemento CEM_WST_100_1360_F y en este caso el menos denso de los tres es el cemento CEM_WST_0_T_1360_F. A los 90 días de curado, el gel C-S-H más denso es el CEM_WST_100_1360_F, teniendo las otras dos muestras una relación Ca/Si más

homogénea, aunque los resultados de la relación Ca/Si a 28 días son muy similares si se comparan con los de 90 días. La evolución de estos resultados puede indicar que el cemento CEM_WST_100_1360_F a 90 días es más difícil de hidratar, por lo que necesitará más tiempo.

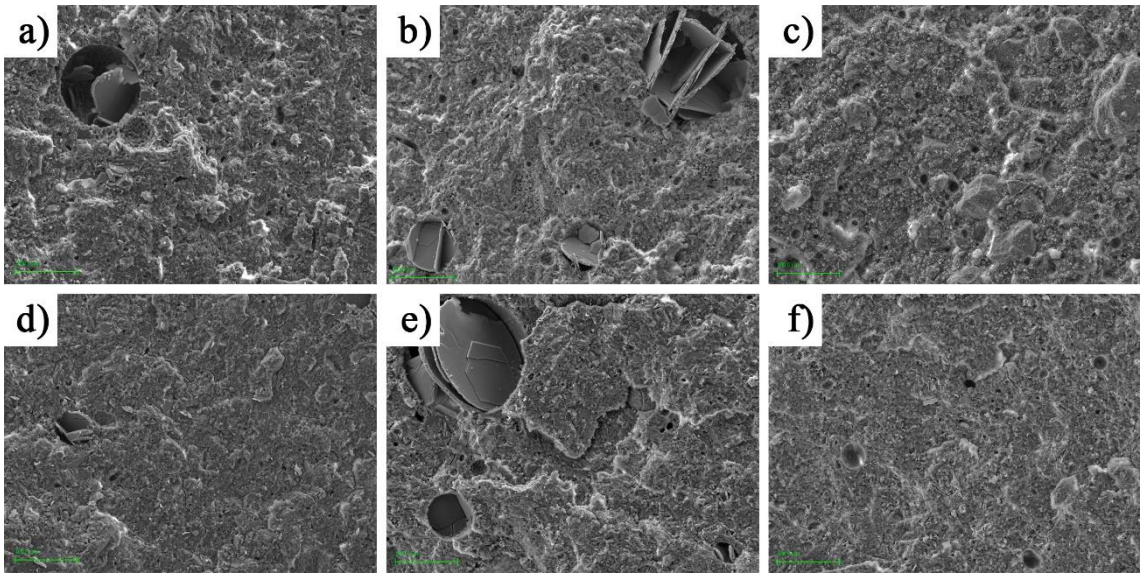


Figura 222. Comparativa de micrografías MEB del gel C-S-H (500X) para: a) CEM_WST_0_T_1360_F_28, b) CEM_WST_50_T_1360_F_28, c) CEM_WST_100_1360_F_28, d) CEM_WST_0_T_1360_F_90, e) CEM_WST_50_T_1360_F_90 y f) CEM_WST_100_1360_F_90.

Tabla 81. Relación media Ca/Si del gel C-S-H para los cementos fabricados a 28 y 90 días de curado obtenida a partir de los resultados del análisis químico por EDS.

Tipo de cemento	Tiempo de curado	
	28 días	90 días
CEM_WST_0_T_1360_F	2,66 ± 0,62	3,11 ± 0,66
CEM_WST_50_T_1360_F	3,43 ± 0,78	3,19 ± 1,62
CEM_WST_100_1360_F	2,92 ± 0,65	3,29 ± 1,08

Para comprobar mejor el refinamiento de las pastas hidratadas, en la Figura 223 se presentan distintas micrografías obtenidas a 5.000X para las edades de 28 y 90 días de curado. En las micrografías de 28 días de curado, se observa una estructura más compacta en el cemento CEM_WST_0_T_1360_F, si bien en el cemento CEM_WST_50_T_1360_F también su estructura es compacta, aunque en estas micrografías se distinguen más tipos de productos de hidratación. En el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F, se sigue observando una estructura reticular del gel C-S-H menos madura. Esta misma tendencia es la que continua para las micrografías obtenidas a 90 días de curado. En el caso del cemento CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F se distingue un gel C-S-H con una morfología masiva con

crecimiento geliforme indefinido y zonas de crecimiento de cristales de portlandita (CH) y etringita (AFt), estando esta última más presente en las zonas de porosidad. Para el cemento CEM_WST_100_1360_F_90 se distingue una mayor proporción de gel C-S-H, de aspecto más compacto que el observado a 28 días, lo que demuestra su evolución con la hidratación, aunque se identifican menos cristales de CH y menos zonas de crecimiento de AFt.

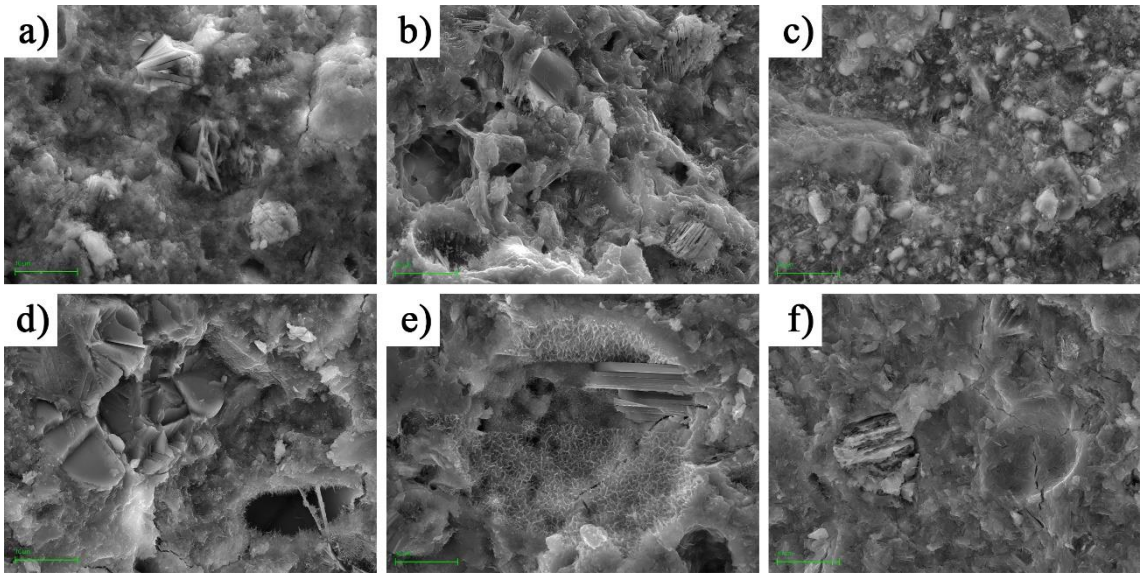


Figura 223. Comparativa de micrografías MEB del gel C-S-H (5.000X) para: a) CEM_WST_0_T_1360_F_28, b) CEM_WST_50_T_1360_F_28, c) CEM_WST_100_1360_F_28, d) CEM_WST_0_T_1360_F_90, e) CEM_WST_50_T_1360_F_90 y f) CEM_WST_100_1360_F_90.

En el caso de los cristales que se observan por MEB tanto de portlandita (CH) como de etringita (AFt), en la mayoría de los casos se localizan dentro de huecos que anteriormente estaban ocupados por agua. El hidróxido cálcico o portlandita, a edades tempranas de hidratación, suele tener una estructura laminar y hexagonal, pasando a una morfología masiva a edades más avanzadas de hidratación. La disposición de los cristales de portlandita a edades tempranas es generalmente en paralelo, pudiendo formar placas prismáticas de amplio grosor (Figura 224).

Como se puede observar en la Figura 225, la portlandita a diferentes edades de curado del cemento presenta una morfología laminar hexagonal. En la Figura 225.a y 225.b, ambas realizadas sobre el cemento CEM_WST_50_T_1360_F_3, se muestra cómo las láminas de portlandita en las edades tempranas de hidratación son mucho más delgadas, creciendo a medida que aumentan los tiempos de hidratación. El grosor será mayor a medida que más láminas de portlandita se dispongan en paralelo unas sobre otras. En la Figura 225.c se observa un cristal de portlandita de mayor grosor para la edad de

curado de 7 días. En este caso, el cristal de portlandita se encuentra rodeado de gel C-S-H. En la Figura 225.d y 225.e, realizadas a edades de curado de 14 y 28 días respectivamente, se identifican los cristales de portlandita dentro de sendos poros, los cuales posiblemente estaban llenos de agua anteriormente. En este caso se observa cómo las láminas no continúan en una sola dirección, cortándose en distintos planos entre ellas y presentando un espesor variable. En la Figura 225.f, realizada a 20.000X para la edad de curado de 90 días, se visualiza cómo las diferentes láminas de portlandita mantienen un apilamiento horizontal junto a la matriz de C-S-H.

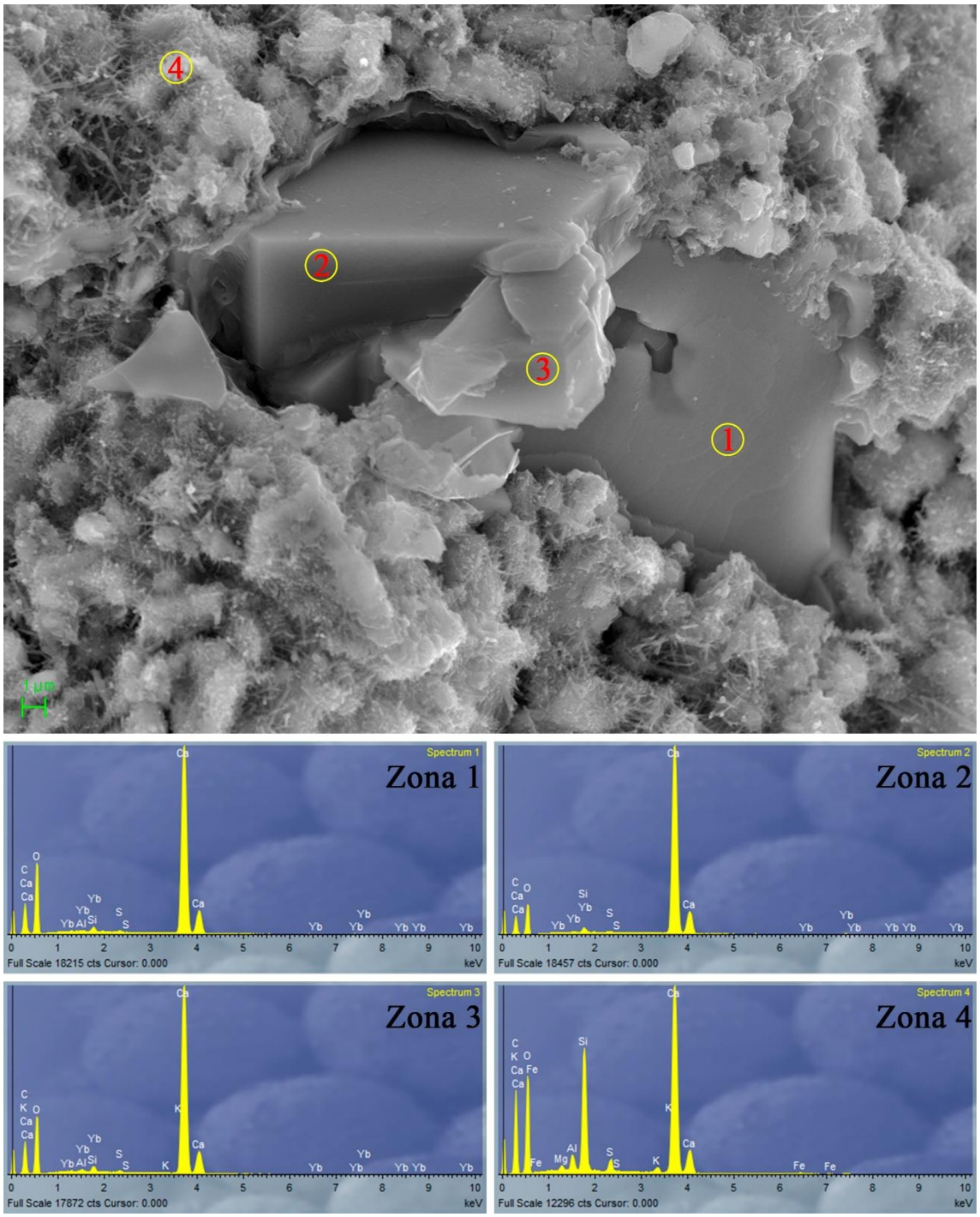


Figura 224. Micrografía MEB de CEM_WST_0_T_1360_F_1 (7.000X) con detalle de crecimiento de cristal de portlandita (CH) y espectros EDS en las zonas 1-2-3-4. Zona 1: CH, Zona 2: CH, Zona 3: CH y Zona 4: C-H-S.

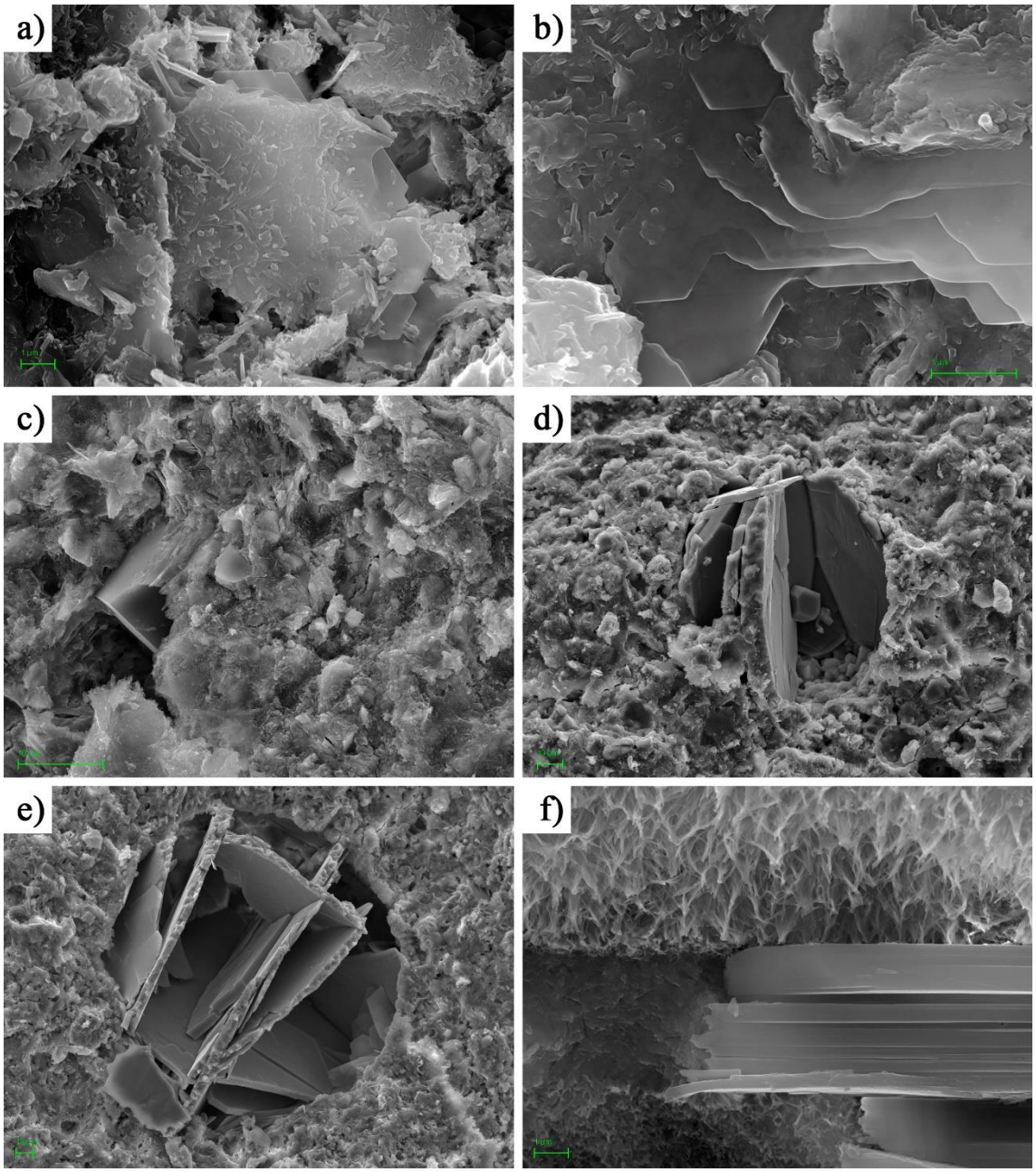


Figura 225. Evolución de los cristales de portlandita (CH) para CEM_WST_50_T_1360_F a los tiempos de curado: a) 3 días (20.000X), b) 3 días (50.000X), c) 7 días (5.000X), d) 14 días (1.500X), e) 28 días (1.000X) y f) 90 días (20.000X).

En el caso de los cristales de etringita (AFt), están normalmente localizados dentro de poros conjuntamente con cristales de portlandita. Presentan una morfología acicular, con longitudes que varían en función de las características de la pasta de cemento y de la evolución de la hidratación. En el caso de los cristales de etringita, es muy difícil aislarlos para realizar el análisis de EDS debido a su esbeltez, por lo que el análisis elemental resultante es muy similar al del gel C-S-H.

Los cristales de etringita solo se han observado en unas pocas zonas. La principal hipótesis es que, en presencia de yeso, en las primeras 5-6 horas se favorece la nucleación de la etringita (AFt) [$C_3A{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31\text{-}32H_2O$], lo que limita la precipitación de monosulfoaluminato de calcio (AFm) [$C_3A{\cdot}CaSO_4{\cdot}12H_2O$] que tiende a ocurrir en las últimas etapas de hidratación.[152,325-327]

En la Figura 226 se observan dos zonas de concentración de cristales de etringita. En la Figura 226.a, la cual corresponde a la muestra de cemento CEM_WST_0_T_1360_F_90, y en la Figura 226.b, que corresponde a la muestra CEM_WST_50_T_1360_F_90, se muestran dos poros recubiertos de cristales de etringita junto a cristales de portlandita. En el caso de la Figura 226.a, los cristales de etringita tienen mayor longitud que en la Figura 226.b, donde es más difícil apreciarlos a estos aumentos. Durante el análisis por MEB de la muestra a mayor aumento se identificaron los dos tipos de cristales como cristales de etringita.

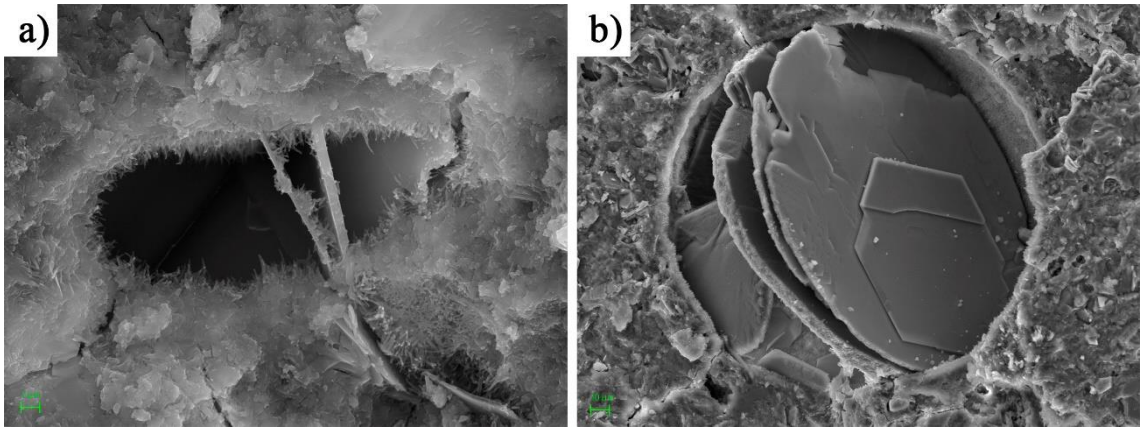


Figura 226. Micrografías MEB con detalle de zonas de cristales de etringita (AFt). a) CEM_WST_0_T_1360_F_90 (10.000X) y b) CEM_WST_50_T_1360_F_90 (1.000X).

3.5.9. Estudio de la evolución del cemento con la hidratación mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

Los grupos funcionales presentes en las pastas de cemento hidratadas han sido identificados por la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Este estudio se ha realizado para las pastas de cemento hidratadas a las edades de 1, 3, 7, 14, 28 y 90 días. Hay que señalar que, tal y

como se indica en la sección "2.6. Conservación de los materiales y muestras", la hidratación de las pastas de cemento es detenida sumergiendo las mismas en acetona a los diferentes días indicados.[212,213] Previamente a la realización del ensayo, y con el objeto de eliminar la presencia de la acetona en las pastas y su interferencia en los resultados de ATR-FTIR, la pasta de cemento hidratado se sumerge en alcohol etílico y se seca.

En primer lugar, es importante señalar las diferentes zonas características del espectro IR en las que se puede dividir el análisis (Tabla 82).

Tabla 82. Zonas características del espectro IR para las pastas de cemento hidratado.[328]

Zona característica	Número de onda (cm^{-1})	Característica
Zona A	300 – 500	Vibraciones de octaedros FeO_6 y AlO_6 y deformaciones de tetraedros SiO_4
Zona B	500 – 560	Vibraciones de los tipos ν_4AlO_4 y ν_4SiO_4 y uniones tetraedro-octaedro SiO_4-AlO_6
Zona C	560 – 850	Coordinaciones de tetraedros FeO_4 y AlO_4 y grupos SO_4^{2-}
Zona D	850 – 1.000	Bandas intensas de silicatos (hacia 970 cm^{-1}, la asignada a la tobermorita); absorciones débiles por vibraciones ν_1CO_3 y ν_3CO_3 de carbonatos
Zona E	1.000 – 1.200	Vibraciones ν_3SO_4 de sulfatos
Zona F	1.200 – 1.500	Absorciones de fuerte intensidad, de carbonatos
Zona G	1.600 – 1.700	Vibraciones de deformación H-O-H
Zona H	3.200 – 4.000	Vibraciones de valencia ν-OH. Bandas anchas de grupos OH asociados; bandas agudas de OH libres, por encima de 3.600 cm^{-1}

En el caso del cemento CEM_WST_0_T_1360_F (Figura 227), se observa la evolución de las bandas características de absorción con el incremento de los tiempos de hidratación.

En primer lugar, en la zona de vibraciones de valencia de grupos OH de puentes de hidrógeno (3200-3600 cm^{-1}), se detecta una banda de absorción centrada en 3408 cm^{-1}, la cual disminuye en intensidad a mayor hidratación, llegando a desplazarse hasta 3385 cm^{-1} a los 90 días. Además, se intuye con la hidratación la aparición de una banda aguda atribuible al OH del hidróxido cálcico aproximadamente centrada entre 3600-3700 cm^{-1}.[328] A continuación, se observa que en la región 3200-1700 cm^{-1} no existen cambios

importantes conforme evoluciona la hidratación de la pasta de cemento. La banda de absorción centrada en 1654 cm^{-1}, la cual disminuye en intensidad con la hidratación, corresponde a la banda de flexión del carbonato con la portlandita (CH) y a la banda de deformación del agua.[152,328-330] Posteriormente, la banda de absorción centrada en 1419 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación. Esta se corresponde con la banda de estiramiento asimétrico ν_3 de C-O.[152] El estiramiento generado por el enlace Si-O entre 1200 cm^{-1} y 970 cm^{-1} es debido a que C-S-H se superpone en los primeros días de hidratación con las vibraciones producidas por el monosulfato y la etringita debido a la banda de estiramiento de S-O.[152,331] La banda de absorción centrada en 1111 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación, apreciándose un pico hasta los 14 días de curado y un hombro a partir de este punto. Desaparece a los 90 días. Esta banda es debida a la etringita y su evolución puede deberse a la hidratación en la etringita, transformándola en fases de monosulfoaluminato (AFm). Al formarse el monosulfoaluminato, se rompe la barrera formada alrededor de los silicatos y se desbloquea su hidratación.[332,333] La banda de absorción centrada en 954 cm^{-1} evoluciona con la hidratación, ya que en los primeros días no es apreciable y aparece por primera vez a los 28 días. Esta banda de absorción del gel C-S-H es resultante de la vibración ν_3 generada por los enlaces Si-O.[334-337] Esta banda está asociada a las unidades de silicato en configuración Q^2 del gel C-S-H, mayoritariamente de tobermorita.[328,337,338] La banda centrada en 873 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación. Corresponde a la vibración ν_2 del enlace C-O de CO_3^{2-}.[337] La banda centrada en 845 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación, desapareciendo a partir del día 28. Esta banda puede deberse a la disminución con la hidratación de los aluminatos anhidros, evolucionando hacia una coordinación tetraédrica.[328] La banda centrada en 511 cm^{-1} se desplaza conforme pierde intensidad con la hidratación. A los 28 días se centra en 499 cm^{-1} y a 90 días ha desaparecido. Se debe a la flexión de Si-O, que está asociada a los silicatos anhidros. Esto demuestra la lenta hidratación de los silicatos. En la región de 400-450 cm^{-1}, se aprecian diferencias con la hidratación. En esta región se producen vibraciones de octaedros FeO_6 y AlO_6 y deformaciones de tetraedros SiO_4.[328] Concretamente, la banda centrada en 449 cm^{-1} aparece a partir del día 14 de hidratación y la banda centrada en 421 cm^{-1} permanece constante a lo largo de la hidratación hasta el día 28, aunque a los 90 días prácticamente no se observa.

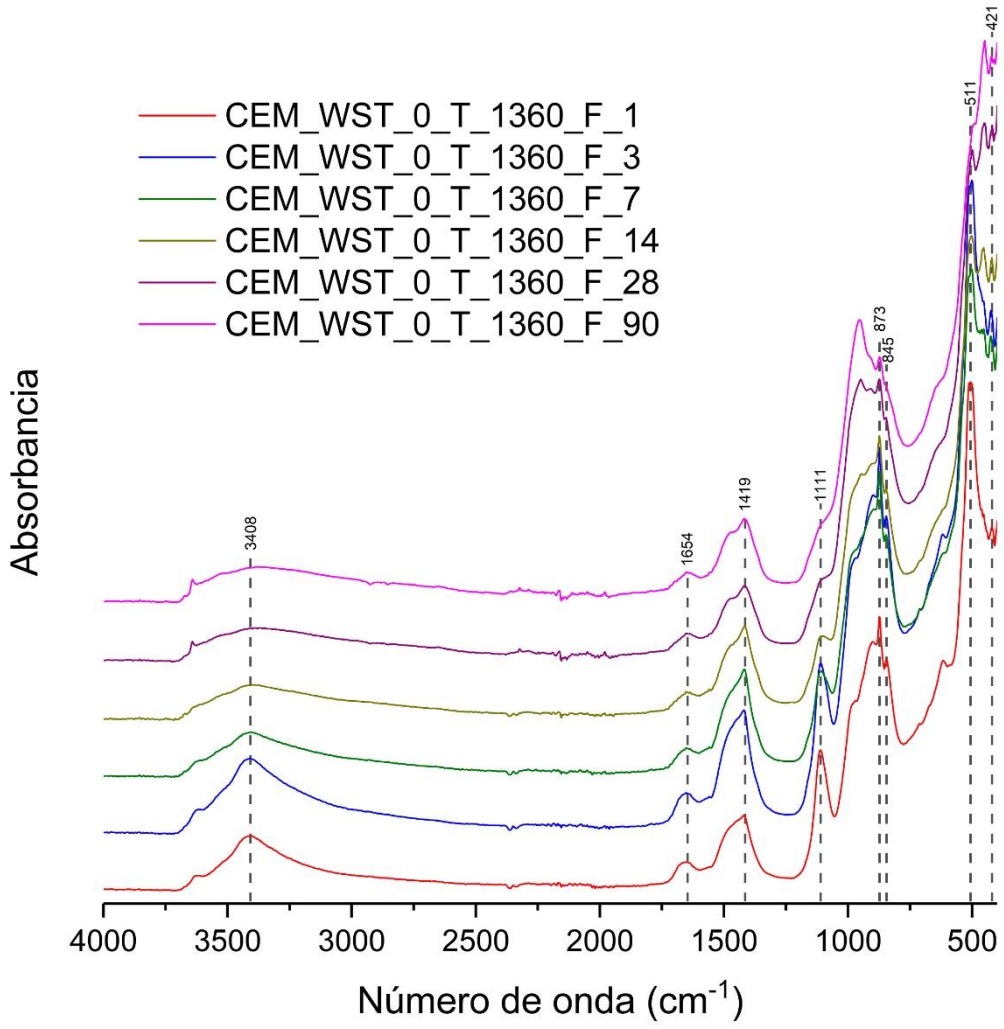


Figura 227. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del cemento CEM_WST_0_T_1360_F a diferentes edades de curado.

En el caso del cemento CEM_WST_50_T_1360_F, se observa la evolución de las bandas características de absorción con el incremento de los tiempos de hidratación en la (Figura 228).

En la zona de vibraciones de valencia de grupos OH asociados a puentes de hidrógeno (3200-3600 cm^{-1}), se detecta una banda de absorción centrada en 3408 cm^{-1}, la cual disminuye en intensidad a mayor hidratación, llegando a desplazarse hasta 3346 cm^{-1} a los 90 días. Tal y como sucedía en el cemento CEM_WST_0_T_1360_F, entre 3600-3700 cm^{-1} se intuye con la hidratación la aparición de una banda aguda atribuible al OH del hidróxido cálcico.[328] Para los días de curado 1 y 3, se observa una banda de absorción centrada en 2349 cm^{-1}, la cual desaparece posteriormente. Esta banda puede atribuirse al CO_2 atmosférico, ya que no corresponde a ninguna de las fases del clínker de cemento.[270]

La banda de absorción centrada en 1641 cm^{-1}, la cual disminuye en intensidad con la hidratación, corresponde a la banda de flexión del carbonato con la portlandita (CH) y a la banda de deformación del agua.[152,328-330] La banda de absorción centrada en 1416 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación y se corresponde con la banda de estiramiento asimétrico ν_3 de C-O.[152] Al igual que en el cemento CEM_WST_0_T_1360_F, el estiramiento generado por Si-O entre 1200 cm^{-1} y 970 cm^{-1} es debido a que C-S-H se superpone en los primeros días de hidratación con las vibraciones producidas por el monosulfato y la etringita debido a la banda de estiramiento de S-O.[152,331] La banda de absorción centrada en 1107 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación, apreciándose un pico que se desplaza a 1096 cm^{-1} hasta los 14 días de curado, convirtiéndose en un hombro a partir de este día y desapareciendo en el espectro de esta muestra a los 90 días. Esta banda es debida a la etringita y su evolución puede deberse a la hidratación en la etringita transformándola en fases de monosulfoaluminato (AFm). Al formarse el monosulfoaluminato, se rompe la barrera formada alrededor de los silicatos y se desbloquea su hidratación.[332,333] La banda de absorción centrada en 989 cm^{-1} evoluciona con la hidratación y se desplaza hasta 956 cm^{-1} a los 90 días. Esta banda de absorción del gel C-S-H es resultante de la vibración ν_3 generada por los enlaces Si-O y está asociada a las unidades de silicato en configuración Q^2 del gel C-S-H, mayoritariamente de tobermorita.[328,334-338] La banda centrada en 873 cm^{-1} corresponde a la vibración ν_2 del enlace C-O de CO_3^{2-}.[337] La banda centrada en 845 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación, desapareciendo a partir del día 28. Esta banda puede deberse a la disminución con la hidratación de los aluminatos anhidros, evolucionando hacia una coordinación tetraédrica.[328] La banda centrada en 512 cm^{-1} se desplaza conforme pierde intensidad con la hidratación hasta los 500 cm^{-1} a los 28 días y a 90 días ha desaparecido. Se debe a la flexión de Si-O, que está asociada a los silicatos anhidros. Esto demuestra la lenta hidratación de los silicatos. En la región de 400-450 cm^{-1}, se aprecian diferencias con la hidratación. En esta región se producen vibraciones de octaedros FeO_6 y AlO_6 y deformaciones de tetraedros SiO_4.[328] Concretamente, la banda centrada en 463 cm^{-1} aparece a partir del día 7 de hidratación y la banda centrada en 423 cm^{-1} permanece constante a lo largo de la hidratación.

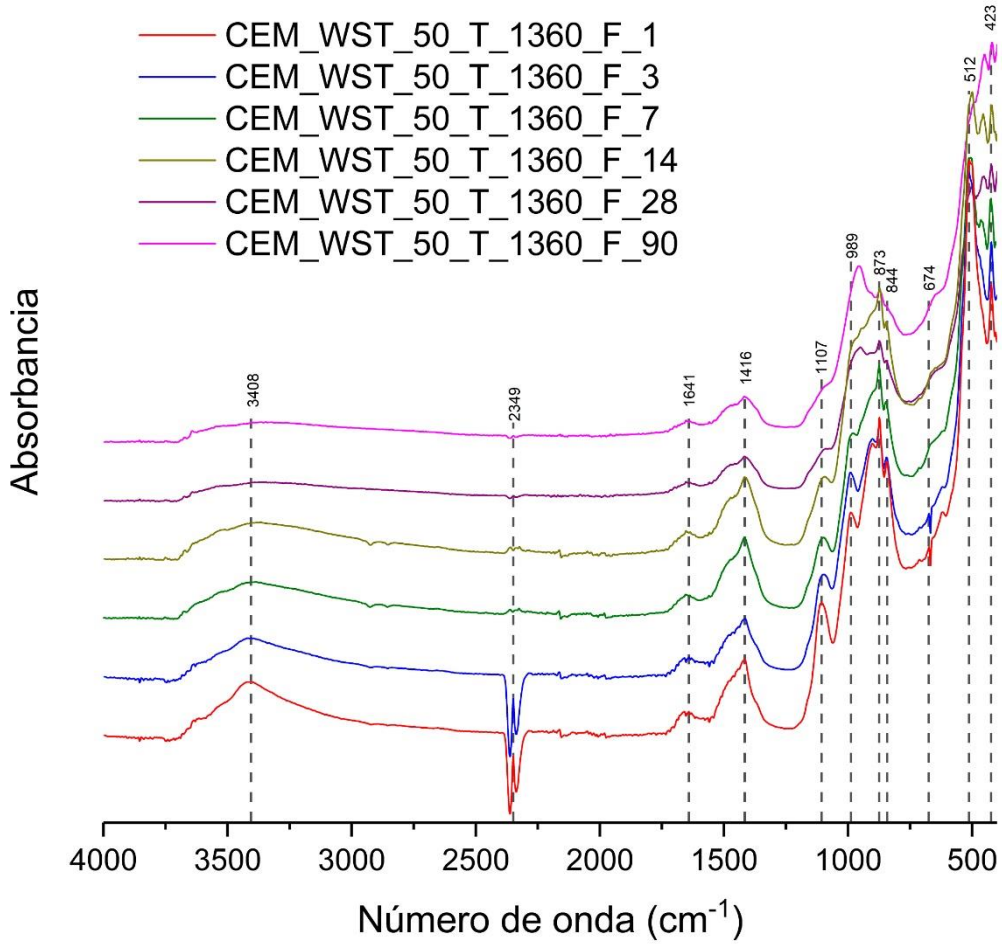


Figura 228. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del cemento CEM_WST_50_T_1360_F a diferentes edades de curado.

En el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F, se observa la evolución de las bandas características de absorción con el incremento de los tiempos de hidratación en la (Figura 229). En primer lugar, hay que indicar que los resultados obtenidos son equivalentes a los observados en los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F.

Se observa una banda de absorción centrada en 3420 cm^{-1}, concretamente en la zona de vibraciones de valencia de grupos OH de puentes de hidrógeno (3200-3600 cm^{-1}). Esta banda disminuye en intensidad a mayor hidratación, llegando a desplazarse hasta 3372 cm^{-1} a los 90 días. Además, se intuye con la hidratación la aparición de una banda aguda atribuible al OH del hidróxido cálcico aproximadamente centrada entre 3600-3700 cm^{-1}.[328] En la región 3200-1700 cm^{-1} no existen cambios importantes conforme evoluciona la hidratación de la pasta de cemento. La banda de absorción centrada en 1665 cm^{-1}, la cual disminuye en intensidad con la hidratación y se desplaza hasta centrarse en

1653 cm^{-1} para 90 días de hidratación, corresponde a la banda de flexión del carbonato con la portlandita (CH) y a la banda de deformación del agua.[152,328-330] Posteriormente, la banda de absorción centrada en 1419 cm^{-1} se corresponde con la banda de estiramiento asimétrico ν_3 de C-O.[152] Como se ha indicado en los cementos analizados anteriormente, el estiramiento generado por Si-O entre 1200 cm^{-1} y 970 cm^{-1} es debido a que C-S-H se superpone en los primeros días de hidratación con las vibraciones producidas por el monosulfato y la etringita debido a la banda de estiramiento de S-O.[152,331] La banda de absorción centrada en 1111 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación, apreciándose un pico hasta los 28 días que se convierte en un hombro a los 90 días de hidratación. Esta banda es debida a la etringita y su evolución puede asociarse a la hidratación en la etringita, transformándola en fases de monosulfoaluminato (AFm). Al formarse el monosulfoaluminato, se rompe la barrera formada alrededor de los silicatos y se desbloquea su hidratación.[332,333]

La banda de absorción centrada en 993 cm^{-1} evoluciona con la hidratación y se desplaza hasta 951 cm^{-1} a los 90 días. Esta banda de absorción del gel C-S-H es resultante de la vibración ν_3 generada por los enlaces Si-O y está asociada a las unidades de silicato en configuración Q^2 del gel C-S-H, mayoritariamente de tobermorita.[328,334-338] La banda centrada en 874 cm^{-1} corresponde a la vibración ν_2 del enlace C-O de CO_3^{2-}.[337] La banda centrada en 846 cm^{-1}, la cual puede deberse a la disminución con la hidratación de los aluminatos anhidros, que evolucionan hacia una coordinación tetraédrica, pierde intensidad con la hidratación, desapareciendo en el análisis a 90 días de hidratación.[328] La banda de absorción centrada en 617 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación, apreciándose un pico hasta los 14 días que se convierte en un hombro a los 28 días, desapareciendo a los 90 días de hidratación. Esta banda es debida a la vibración ν_4 en S-O de la etringita. La banda centrada en 502 cm^{-1} pierde intensidad con la hidratación y se debe a la flexión de Si-O, que está asociada a los silicatos anhidros. En comparación con los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F, esta banda desaparecía a los 90 días, permaneciendo en el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F. Esto indica que la hidratación de los silicatos en este cemento es más lenta y, por tanto, su resistencia mecánica a la compresión y la conductividad térmica se pueden ver afectadas. En la región de 400-450 cm^{-1}, se aprecian diferencias con la hidratación. En esta región se producen vibraciones de octaedros FeO_6 y AlO_6 y deformaciones de tetraedros SiO_4.[328] Concretamente, la banda centrada en 463 cm^{-1}

aparece a partir del día 7 de hidratación y la banda centrada en 423 cm^{-1} permanece constante a lo largo de la hidratación hasta el día 90.

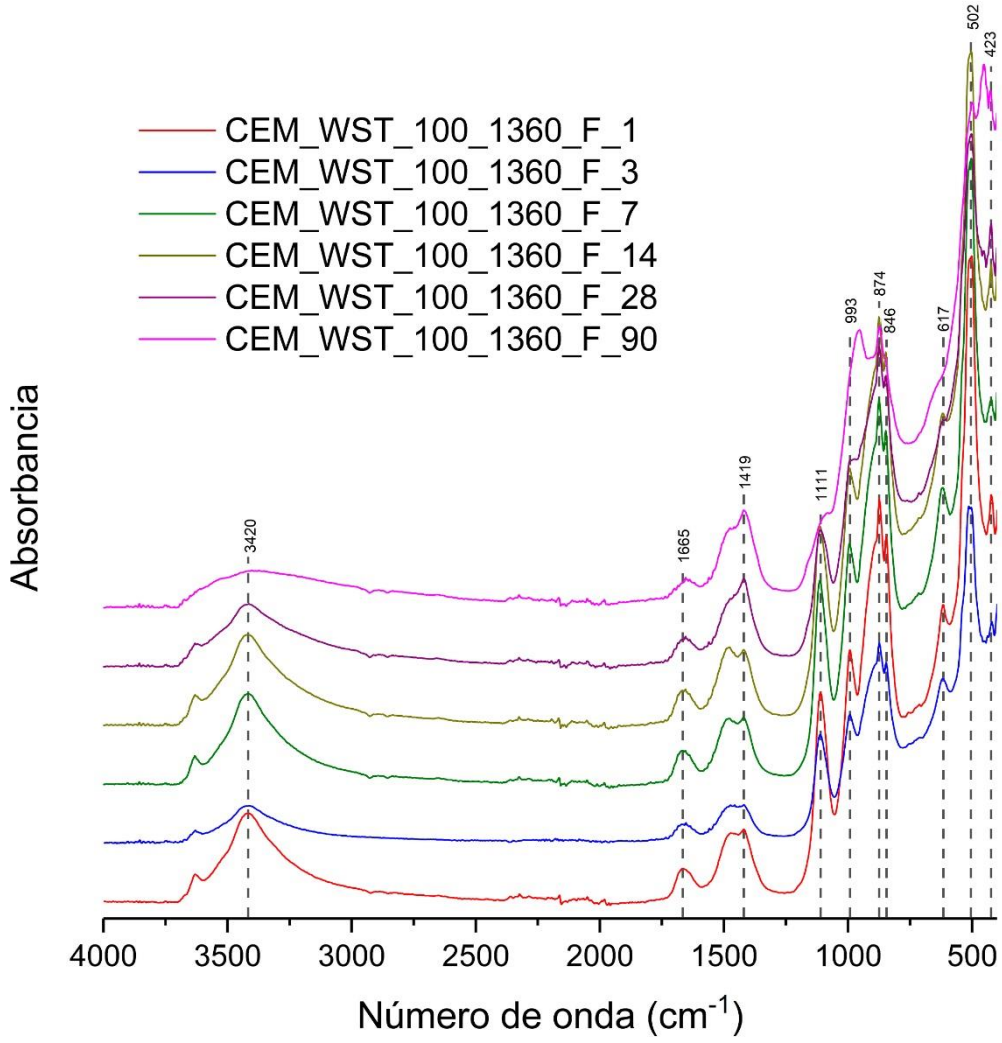


Figura 229. Espectro infrarrojo (ATR-FTIR) del cemento CEM_WST_100_1360_F a diferentes edades de curado.

3.5.10. Estudio de la evolución de la conductividad térmica del cemento con la hidratación.

Los resultados de la determinación de la evolución de la conductividad térmica en las pastas hidratadas de cemento se presentan en la Tabla 83. Además, se puede comprobar la evolución de la conductividad térmica en función del tiempo de curado en la Figura 230. Este ensayo está realizado según la norma UNE-EN 12664:2002.[236]

A nivel de microescala, la pasta de cemento se considera un compuesto multifásico que consiste en una pasta de gel C-S-H que abarca fases de clínker anhidro, portlandita y fluido dentro de los poros capilares.[28] Hay que tener en cuenta que la conductividad térmica de cada una de estas fases o productos de hidratación es diferente, además de que varía con el grado de hidratación en cada momento. Por tanto, hay que tener en cuenta que la conductividad térmica de las pastas de cemento depende de la combinación de las fases que lo compongan y de la proporción entre ellas. En la sección "1.1.6. Pasta de cemento hidratada", se abordó el comportamiento de las distintas fases que componen la pasta de cemento hidratada y su evolución con el incremento de los tiempos de hidratación o de curado. En este sentido, se puede indicar que el valor principal de la conductividad térmica para los principales elementos de las pastas de cemento hidratadas es: 3,35 ± 0,3 W/mK para C_3S, 3,45 ± 0,4 W/mK para β-C_2S, 2,00 ± 0,2 W/mK para la portlandita o CH, 1,25 ± 0,2 W/mK para la tobermorita o $C_{1.0}SH_{0.5}$ y 1,25 ± 0,2 W/mK para $C_{1.75}SH_{2.0}$.[28]

Hay que tener en cuenta que la conductividad térmica de las pastas de cemento decrece conforme aumenta su grado de hidratación. Esto se debe a que los valores de conductividad térmica de las fases del clínker son más altas que las de los productos de hidratación (C-S-H y CH).[28,61]

Resaltar que el proceso de hidratación de la pasta de cemento es un proceso exotérmico, lo cual conlleva a que las tensiones y el estrés térmico debido a la liberación del calor de hidratación dentro de las estructuras de cemento pueden provocar grietas a edad temprana, especialmente en los casos de estructuras masivas,[61,62] lo cual hace de especial interés la observación de estos resultados por su posible incidencia en las resistencias mecánicas.

En la Tabla 83 se puede comprobar cómo los resultados obtenidos para los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F son muy parecidos, lo cual es coherente por la proporción de sus fases en el clínker. En el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F, la conductividad térmica es menor en todas las etapas de hidratación, lo cual se puede deber a su menor composición en silicatos de calcio (C_3S + C_2S) con respecto a las otras dos dosificaciones de cemento.

Tabla 83. Conductividad térmica (W/mK) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado.

Tiempo de curado (días)	Conductividad térmica (W/mK)		
	CEM_WST_0_T_1360_F	CEM_WST_50_T_1360_F	CEM_WST_100_1360_F
1	0,371 ± 0,001	0,383 ± 0,001	0,244 ± 0,000
3	0,414 ± 0,001	0,344 ± 0,001	0,243 ± 0,000
7	0,463 ± 0,001	0,383 ± 0,000	0,251 ± 0,000
14	0,530 ± 0,002	0,469 ± 0,004	0,298 ± 0,001
28	0,568 ± 0,001	0,580 ± 0,002	0,293 ± 0,002
90	0,558 ± 0,001	0,614 ± 0,002	0,435 ± 0,001

En la Figura 230, en la que se comprueba la evolución de la conductividad térmica del cemento con el incremento de la hidratación hasta los 90 días, se puede observar cómo la conductividad térmica del cemento CEM_WST_0_T_1360_F (línea roja) disminuye a partir del día 28 de hidratación, en el cemento CEM_WST_50_T_1360_F (línea azul) se incrementa levemente, aunque a un ritmo menor desde el día 28 de hidratación, y en el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F (línea verde) se incrementa en mayor medida, aunque siempre con valores inferiores al de los otros dos cementos. Las tres evoluciones dependen del grado de hidratación de los elementos que componen la pasta de cemento. En el caso del cemento CEM_WST_0_T_1360_F se puede indicar que la hidratación se encuentra en una fase más madura y, por tanto, la composición de la pasta de cemento es más rica en productos de hidratación (C-S-H y CH) que tienen una menor conductividad térmica que las fases del cemento anhidro.

En el caso del cemento CEM_WST_50_T_1360_F, la hidratación se encuentra más retrasada que en el caso anterior, prácticamente en una fase de estabilización, y se prevé que la conductividad térmica comience a disminuir a partir de este punto, siguiendo un patrón equivalente al del cemento CEM_WST_0_T_1360_F.

En el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F, la hidratación es más lenta y se encuentra en una fase todavía inicial, por lo cual persiste una mayor proporción de fases del clínker anhidro que tienen una conductividad térmica más elevada. Uno de los factores para tener en cuenta es la proporción de silicatos cálcicos y, en mayor medida, de C_2S, ya que es un silicato de hidratación lenta y, por tanto, su desarrollo es más tardío que el C_3S. Este factor ha sido analizado anteriormente en el ensayo de ATR-FTIR.

En todo caso, los valores de los tres tipos de cemento poseen una conductividad térmica adecuada para todas las edades de hidratación estudiadas hasta 90 días.

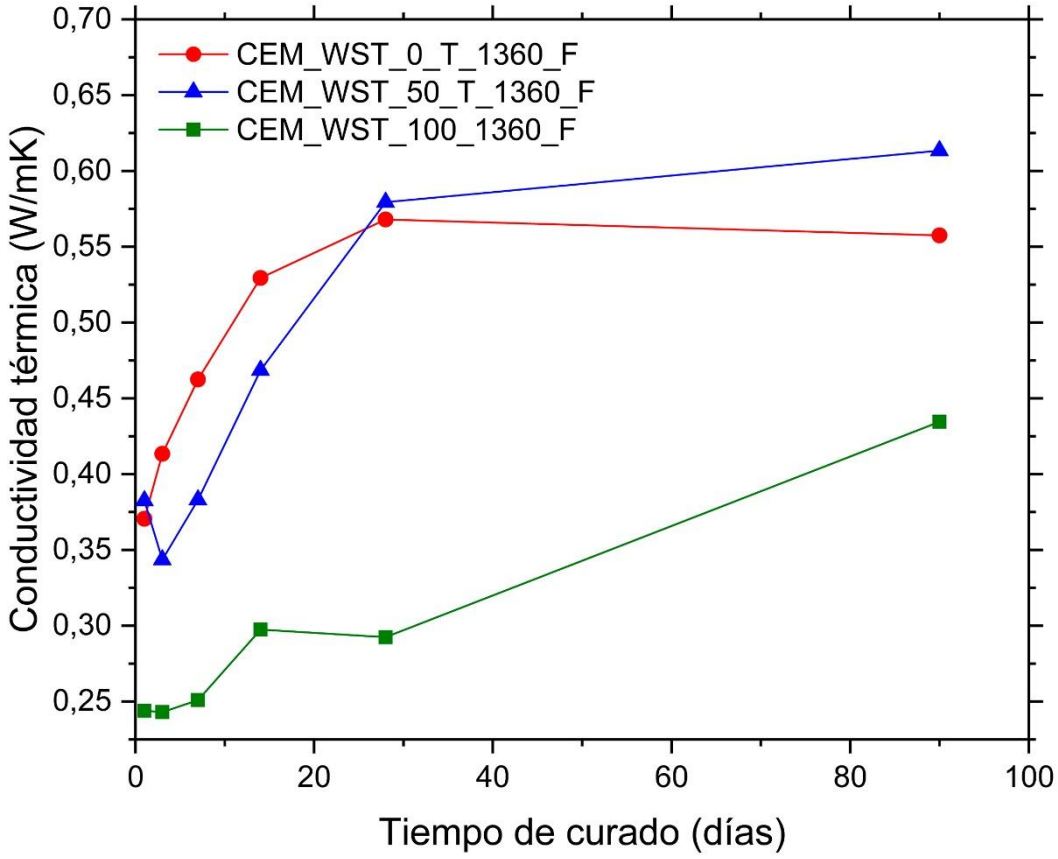


Figura 230. Evolución de la conductividad térmica (W/mK) de los cementos fabricados para diferentes tiempos de curado.

PROYECTO RELIQUA

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

4

En este trabajo de investigación que constituye la Tesis Doctoral, además de la parte expuesta anteriormente sobre el estudio de cementos innovadores de baja energía valorizando subproductos industriales, se ha procedido al desarrollo de una herramienta informática que permita mejorar la circularidad tanto de la industria cementera como de la gestión de residuos en general. De esta forma, se pretende generar un soporte que sirva para mejorar la circularidad en el sector industrial y en la gestión de los residuos, favoreciendo una evolución hacia una sociedad sostenible y más amigable con el medioambiente. Indicar que el desarrollo del "Proyecto Reliqua" es fruto de las estancias de investigación realizadas durante parte de los años 2015, 2016, 2017 y 2018 en la empresa INSTITUTO INNOVACIÓN, CIENCIA Y EMPRESA, S.L., bajo la supervisión de D. Juan Manuel Galdón Requena, a través del Convenio de colaboración entre la Universidad de Jaén y la empresa INSTITUTO DE INNOVACIÓN, CIENCIA Y EMPRESA, S.L. en el Programa de Doctorado de "Avances en Ingeniería de Materiales y Energías Sostenibles (R.D. 99/2011)", firmado en Jaén a 8 de marzo de 2015.

4.1. Antecedentes.

El desarrollo durante las últimas décadas de las tecnologías de la información y el futuro impulso de la sociedad hacia la digitalización permiten la generación de cada vez más herramientas y métodos que nos permitan resolver problemas latentes de nuestro mundo.

En este nuevo contexto, lo que realmente importa es generar valor y, para ello, se abordan aspectos clave como son la investigación y desarrollo, la alta tecnología, la informática o las telecomunicaciones, entre otros, surgiendo la estructura de un nuevo patrón industrial de desarrollo donde surgen nuevas industrias (software y telecomunicaciones) y las tradicionales se ven rejuvenecidas por la aplicación productiva de las nuevas tecnologías, dando lugar a una serie de logros entre los que se encuentra la llamada "globalización".[339]

Sin embargo, en la búsqueda de las nuevas formas y procesos de planificar basados en dominar la información y el conocimiento, se deben diseñar sistemas que den respuesta a las necesidades amplias de, por ejemplo, la industria cementera, y que estén acordes a las circunstancias inherentes de la actividad del propio sector. Así, se deben establecer modelos que sean fácilmente asimilables y manejables por terceros. De esta

forma, mediante la elaboración del "Proyecto Reliqua", se plantea el reto de conseguir diseñar un sistema de control de residuos que se adapte fácilmente a cualquier circunstancia y a cada perfil de organización dentro del sector industrial.

En la actualidad, las tecnologías basadas en plataformas web o tipo "nube", ofrecen potentes avances técnicos y la posibilidad de, mediante un archivo digitalizado y actualizado, el acceso de diferentes perfiles a esta información clasificada desde cualquier parte de la geografía. De esta forma, con este tipo de software que cuenta con Servicios Web, se constituye un medio que permite a distintas tecnologías interoperar entre sí, así como conectar diversos sistemas operativos, dispositivos, información y usuarios dando a los desarrolladores las herramientas y tecnologías necesarias para desarrollar soluciones de negocios de manera rápida.

Como se ha indicado anteriormente, la actividad de las industrias primarias genera una gran cantidad de residuos que son altamente contaminantes. Por razones estrictamente económicas, la forma en la que se ha resuelto hasta ahora el problema del vertido de estos residuos al medio ha sido, principalmente, la del depósito en vertederos cerca del lugar de extracción o tratamiento. Bajo el nuevo paradigma de la economía circular, se pretende entre otros objetivos incorporar estos residuos a nuevos productos para dar lugar a materiales con un ciclo de vida más amplio.

4.2. Planificación, recursos y metodología.

Para acometer el presente trabajo de investigación, se ha planteado una planificación previa consistente en:

1. Determinación de un método de captación de la información que se va a gestionar.

2. Definición de un sistema o plan de gestión.

3. Desarrollo de una herramienta telemática para su aplicación.

4.2.1. Selección de la información que se va a gestionar.

Durante el periodo de elaboración del presente trabajo de investigación se han establecido diferentes reuniones con técnicos de la Consejería de Medio Ambiente y

Ordenación del Territorio de la Junta de Andalucía, actual Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible, Sección de Residuos y Recursos Materiales, de la Delegación de Jaén. En estas reuniones mantenidas se han puesto en común diferentes aspectos de la actual legislación referente a residuos, además de facilitar por parte de los técnicos de la Consejería la lista actualizada de productores y gestores de residuos a nivel andaluz. Por otra parte, se ha estudiado cual sería la estructura y los puntos clave que debería tener el sistema de gestión desarrollado.

4.2.2. Definición del modelo de gestión.

Independientemente del tamaño o volumen de residuos a gestionar, tanto desde el punto de vista de los productores, de los gestores o de los clientes, a la hora de planificar la actividad de la gestión, la solución está en poder disponer de un modelo de gestión que cumpla con los parámetros básicos siguientes:

- Simple. El objetivo del método debe de ser el de ayudar a la organización, no el de complicarles más la vida.
- Práctico. Es decir, que sirva de verdad para solucionar de forma eficiente. Los resultados han de hacerse visibles desde el primer momento.
- Integrable. Que los hábitos necesarios para su desarrollo sean compatibles con las acciones y tareas propias de la investigación, funcionamiento del centro de trabajo o del departamento en cuestión.

4.2.3. Implementación de una aplicación informática.

Como se ha indicado anteriormente, las nuevas tecnologías basadas en plataformas web o “nube” ofrecen potentes avances técnicos, ya no solo para un correcto archivo y clasificación mediante digitalizado, sino para el acceso selectivo a ellos por todos los componentes de un equipo humano, desde cualquier lugar del mundo, jugando con los distintos criterios de clasificación para su búsqueda y mediante actualización automática programada.

4.2.3.1. Bases técnicas de programación.

En esta sección se procede a aclarar términos y obtener una visión lo más clara posible con objeto de conocer los recursos que están al alcance de un programador de forma que se puedan desarrollar aplicaciones creativas al servicio de una actividad concreta.

4.2.3.1.1. La importancia del servidor.

Un servidor es una computadora que, formando parte de una red, provee servicios a otras computadoras denominadas clientes.[340] Esta afirmación puede generar confusión ya que en informática se le llama originalmente servidor al programa que ofrece una serie de servicios, a los cuales se suele acceder por medio de programas especiales llamados clientes, pero también suele llamarse servidor al PC en el que funcionan estos programas, aunque puede ser muy probable que un ordenador cumpla simultáneamente las funciones de cliente y de servidor al mismo tiempo. Por lo tanto, puede afirmarse que un servidor es el equipo que tiene instalado el software que sirve los recursos útiles o información que se necesitan, como pueden ser el almacenamiento de archivos, el servicio web y el de correo electrónico.

Los principales tipos de servidores son:

- Servidores FTP.
- Servidores IRC.
- Servidores de Correo.
- Servidores de Bases de Datos.
- Servidores Web.

Los servidores web están alojados en un ordenador que cuenta con conexión a Internet. El servidor web se encuentra a la espera de que algún navegador de un usuario le haga alguna petición para cargar un archivo y servirlo. El protocolo HyperText Transfer Protocol (HTTP) es uno de los métodos establecidos para intercambiar datos en Internet. Cuando un usuario abre el navegador web (programa cliente) y teclea una dirección web, se está realizando una petición HTTP que viaja a través de Internet hasta llegar al servidor

web que contesta enviando el código HTML de la página, el cual será exhibido en pantalla.

4.2.3.1.2. Apache 2.4.

Para la implementación de la aplicación objeto de este trabajo de investigación, se ha recurrido a un servidor Apache HTTP, también llamado Apache, en su versión 2.4. Se trata de un servidor web HTTP de código abierto para la creación de páginas y servicios web. Es un servidor multiplataforma, gratuito, muy robusto y que destaca por su seguridad y rendimiento. Tiene una alta aceptación en la red y es muy popular, lo que hace que muchos programadores de todo el mundo contribuyan constantemente con mejoras, que están disponibles para cualquier persona que use el servidor web y que Apache se actualice constantemente.[341]

Tiene la ventaja de que se puede instalar en muchos sistemas operativos, siendo compatible con Windows, MacOS y Linux. Además, tiene capacidad para manejar más de un millón de visitas/día y soporta el protocolo de seguridad SSL (Secure Sockets Layer o capa de conexión segura) que es el protocolo criptográfico que se ha aplicado para facilitar unas comunicaciones seguras por la red. El hecho de proveer a la aplicación de un certificado SSL, proporciona privacidad de la información entre extremos sobre Internet, es decir, entre el servidor (garantizando su identidad) y el cliente (que se mantiene sin autenticar).

4.2.3.1.3. Tipo de plataforma SAAS (Software as a service).

El tipo de plataforma que se ha utilizado en el sistema de gestión es la denominada tipo SAAS (Software as a service). Este es un modelo de distribución de software que se utiliza cuando los usuarios manejan un software en línea en lugar de comprarlo e instalarlo en sus propios equipos de hardware. De esta forma, todo el trabajo de procesamiento y almacenamiento de archivos se realiza en servidores remotos a los que se accede a través de internet, utilizando un navegador web. De esta forma, la empresa proveedora de la Tecnología de la Información y la Comunicación (TIC) se ocupa del servicio de mantenimiento, de la operación diaria y del soporte de software utilizado por el cliente.

Una de las principales ventajas de este tipo de plataforma es que el software puede ser consultado en cualquier ordenador, independientemente del lugar en el que se encuentre el usuario. Además, los costos se ven muy reducidos por parte del usuario, ya que no es necesario comprar el software y solo hay que pagar el alquiler de acceso al servicio.

4.2.3.1.4. Patrón de arquitectura Modelo Vista Controlador (MVC).

Para la planificación de la construcción de la estructura para la aplicación, se ha optado por basarse en un patrón de arquitectura MVC (Modelo Vista Controlador), ya que es un patrón de arquitectura de software muy extendido entre los expertos programadores que separa los datos y la lógica de negocio de una aplicación de la interfaz de usuario y el módulo encargado de gestionar los eventos y las comunicaciones. Este patrón de arquitectura MVC es una filosofía de diseño de aplicaciones que define la organización independiente del Modelo (Objetos de Negocio), la Vista (Interfaz con el usuario u otro sistema) y el Controlador (controlador del workflow de la aplicación).

- Modelo:
  - Contiene el núcleo de la funcionalidad (dominio) de la aplicación.
  - Encapsula el estado de la aplicación.
  - No sabe nada / independiente del Controlador y la Vista.
- Vista:
  - Es la presentación del Modelo.
  - Puede acceder al Modelo pero nunca cambiar su estado.
  - Puede ser notificada cuando hay un cambio de estado en el Modelo.
- Controlador:
  - Reacciona a la petición del Cliente, ejecutando la acción adecuada y creando el modelo pertinente. Básicamente, el Controlador interpreta las entradas del usuario (tanto teclado como el ratón), enviado el

mensaje de acción al Modelo y a la Vista para que se proceda con los cambios que se consideren adecuados.[342]

4.2.3.1.5. Modelo entidad relación.

El modelo entidad-relación es un método de representación de la estructura de bases de datos relacionales, las cuales están dominadas en gran medida por distintos gestores a través del lenguaje SQL. Este modelo es solo y exclusivamente un método del que se dispone para diseñar los esquemas que posteriormente se deben de implementar en un gestor de BBDD (bases de datos). Este modelo se representa a través de diagramas y está formado por varios elementos. Además de disponer de un diagrama, que ayuda a entender los datos y cómo se relacionan entre ellos, el modelo debe ser completado con un pequeño resumen con la lista de los atributos y las relaciones de cada elemento. Así, los elementos que constituyen el modelo entidad relación son los siguientes:

- Entidad. Las entidades representan cosas u objetos (reales o abstractos) que se diferencian claramente entre sí.
- Atributos. Los atributos definen o identifican las características de entidad (es el contenido de esta entidad). Cada entidad contiene distintos atributos, que dan información sobre esta entidad. Estos atributos pueden ser de distintos tipos (numéricos, texto, fecha, etc.).
- Relación. Es un vínculo que permite definir una dependencia entre varias entidades, es decir, permite exigir que varias entidades compartan ciertos atributos de forma indispensable.
- Relaciones de cardinalidad. Se pueden encontrar distintos tipos de relaciones según como participen en ellas las entidades. Esto complementa a las representaciones de las relaciones, mediante un intervalo en cada extremo de la relación que especifica cuántos objetos o cosas (de cada entidad) pueden intervenir en esa relación.
    - Uno a uno. Una entidad se relaciona únicamente con otra y viceversa.
    - Uno a varios o varios a uno. Determina que un registro de una entidad puede estar relacionado con varios de otra entidad, pero en esta entidad existir solo una vez.

- Varios a varios. Determina que una entidad puede relacionarse con otra, con ninguno o varios registros y viceversa.

- Claves. Es el atributo de una entidad, al que se le aplica una restricción que lo distingue de los demás registros o le aplica un vínculo. Así, existen distintos tipos de claves:
  - Superclave. Aplica una clave o restricción a varios atributos de la entidad, para así asegurarse que en su conjunto no se repitan varias veces y así no poder entrar en dudas al querer identificar un registro.
  - Clave primaria. Identifica inequívocamente un solo atributo no permitiendo que se repita en la misma entidad.
  - Clave externa o clave foránea. Este campo tiene que estar estrictamente relacionado con la clave primaria de otra entidad, para así exigir que exista previamente esa clave.

En el caso del "Proyecto Reliqua" en su versión 1.0, el Modelo Entidad-Relación utilizado es el que aparece en la Figura 231.

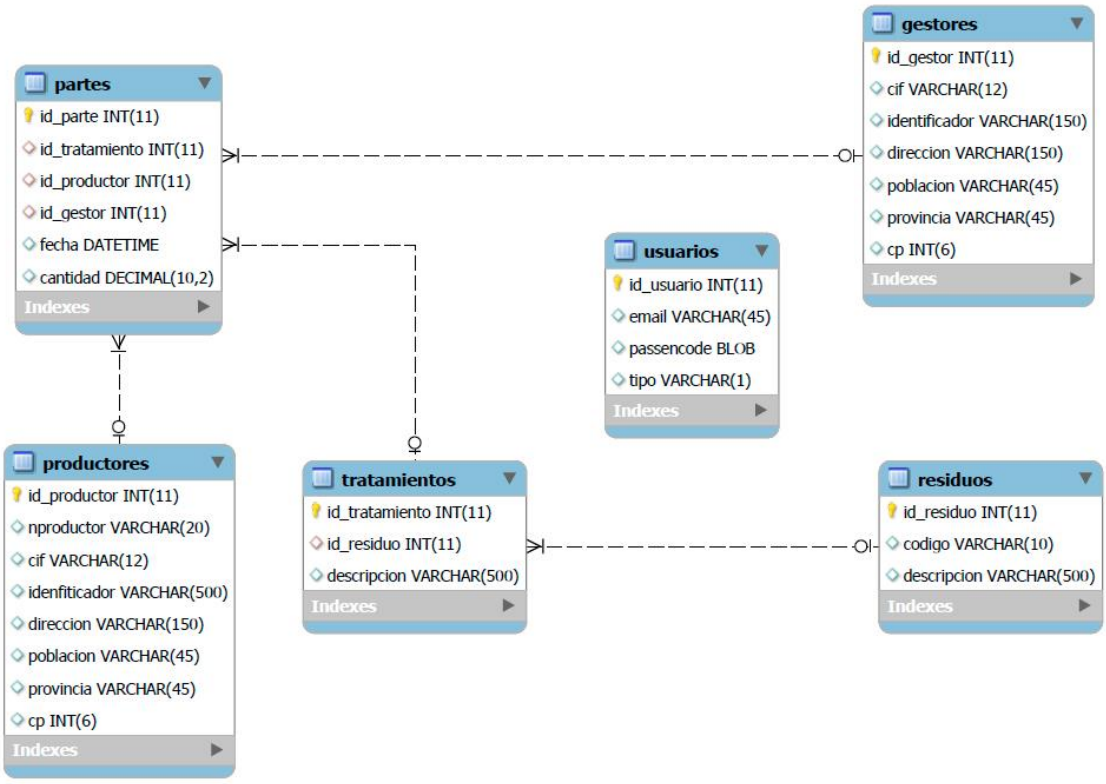


Figura 231. Modelo Entidad-Relación del Proyecto Reliqua versión 1.0.

4.2.3.1.6. Front-end y Back-end.

De forma general en el diseño de software, se puede definir el Front-end como la parte del software que interactúa con el/los usuarios y el Back-en como la parte que procesa la entrada desde el Front-end.

La idea general es que el Front-end es el responsable de recopilar los datos de entrada del usuario y los transforma ajustándolos a las especificaciones que demanda el Back-end para poder procesarlos, devolviendo generalmente una respuesta que el Front-end recibe y expone al usuario. Por tanto, la separación del sistema en Front-ends y Back-ends ayuda a mantener las diferentes partes del sistema separadas.

4.2.3.1.7. Programación Web HTML/CSS.

Una página Web es un documento que contiene información como texto, imágenes, animaciones, fotografías, vídeos, etc., y que están relacionados a través de enlaces dentro de la misma página o hacia otras páginas. A estos enlaces se les conoce comúnmente como *vínculos de hipertexto o hiperenlace*. Esta característica proporciona la facilidad de saltar de una parte a otra en una misma página, o bien a una página distinta en búsqueda de información. Estas páginas que existen en la World Wide Web (WWW) son creadas, en su mayoría, utilizando el lenguaje de programación conocido como HTML. Existen diferentes tipos de lenguajes para diferentes tipos de aplicaciones, pero HTML (Hyper Text Markup Language) es el soporte esencial de todos los demás lenguajes de programación utilizados para objetivos como el de este trabajo de investigación.

Para visualizar un documento en HTML se utilizan los programas conocidos como “navegadores”. Debido a la existencia de una variada gama de estos, cada uno con características propias, existen reglas generales para estructurar los documentos con el fin de que todos puedan desplegar las aplicaciones web de la forma más estandarizada posible.[343]

El lenguaje HTML está conformado por una serie de instrucciones que le indican al explorador que se esté utilizando la forma de representar los elementos (gráficos, textos, animaciones, etc.) que contenga el documento. Para programar en HTML puede ser utilizado un editor de texto (untiled.text) sencillo. Los archivos de HTML tienen comúnmente las extensiones .html.

- Trabajando con etiquetas. Las instrucciones del HTML se escriben como etiquetas conocidas como "tags" y se identifican porque contienen los caracteres < (menor que) y > (mayor que). Pueden clasificarse en dos tipos:
    - Abiertas. Se usan en áreas grandes del documento o incluso a todo el documento y este tipo de instrucciones solamente tienen una palabra clave en el principio de la acción.
    - Cerradas. Son las que se aplican a cierta parte del documento y se distinguen porque la palabra clave de principio de acción, es decir < ... > tiene una correspondencia con una palabra clave de fin de acción a la que se le agrega una diagonal </ ... >. A estas etiquetas también se les pueden agregar parámetros, que son cualidades o propiedades que se aplican de forma específica a un objeto o texto.[343]

Por lo tanto, HTML permite definir la estructura de una página web.

El lenguaje de programación utilizado para la aplicación Reliqua ha sido HTML5.

4.2.3.1.8. Hojas de estilo CSS.

CSS es un lenguaje para definir el estilo o la apariencia de las páginas web, escritas con HTML o de los documentos XML. El lenguaje CSS se creó para separar el contenido de la forma, a la vez que permite a los diseñadores mantener un control mucho más preciso sobre la apariencia de las páginas.

La filosofía de CSS se basa en intentar separar la estructura del documento HTML de su presentación. CSS sirve para definir la estética de un sitio web en un documento externo, desde opciones de sombreado y redondeado, hasta funciones avanzadas de movimiento y transformación. Este lenguaje permite que, modificando ese documento (la hoja CSS), se pueda variar la estética entera de un sitio web, sin tocar los documentos HTML.

Para programar la aplicación Reliqua, se ha recurrido a la versión CSS3.

Las hojas de estilo en cascada (Cascading Style Sheets o CSS) son las que ofrecen la posibilidad de definir las reglas y estilos de representación en diferentes dispositivos, ya sean pantallas de equipos de escritorio, portátiles, móviles, impresoras u otros dispositivos capaces de mostrar contenidos web.

4.2.3.1.9. JavaScript.

Con el objeto de ampliar las posibilidades que ofrece la programación con HTML, para el desarrollo de la aplicación Reliqua se ha optado por utilizar complementariamente un lenguaje de programación de uso muy extendido como es JavaScript. Este lenguaje se utiliza principalmente del lado del cliente, es decir, se ejecuta en el ordenador del usuario y no en el servidor, permitiendo crear efectos atractivos y dinámicos en las páginas web. Los navegadores más actualizados interpretan el código JavaScript integrado en las páginas web.

Cuando se escribe una dirección web en el navegador, el servidor recibe la petición y como respuesta envía al ordenador del usuario un código HTML que se encarga de que en la pantalla se muestre algo, por ejemplo, una imagen o un menú, junto a un código JavaScript que se puede encargar de crear efectos dinámicos en respuesta a acciones del usuario, por ejemplo que se despliegue un menú al hacer pasar el puntero del ratón por encima de un elemento del menú. JavaScript permite además que los efectos sean muy rápidos y dinámicos al estar alojado en el ordenador del usuario. En el caso de que el usuario tenga desactivado JavaScript, no se mostrarían los efectos.

4.2.3.1.10. PHP.

PHP es un tipo de lenguaje potente y muy usado, que suele ser utilizado para crear contenido dinámico y poder interactuar con el usuario. Es un lenguaje de programación de estilo clásico, que se parece a JavaScript pero, a diferencia de este que se ejecuta en el navegador, PHP se ejecuta en el servidor. Por eso permite acceder a los recursos que tenga el servidor como, por ejemplo, a una base de datos.

Cuando se escribe una dirección en el navegador web con la extensión index.php, los datos de la solicitud son enviados al servidor que los procesa y reúne los datos devolviéndolos en forma de página HTML como si fuera estática. Este hecho es el que distingue principalmente a PHP de Java Script. Al igual que JavaScript, el código PHP se integra en HTML. Así, el cliente recibe los resultados que el servidor devuelve después de interpretar el código PHP, sin ninguna posibilidad de determinar qué código ha producido el resultado recibido.

Por regla general, las aplicaciones basadas en sitios dinámicos almacenan la información en bases de datos que van siendo actualizadas constantemente con nueva información por parte del administrador/es mediante formularios para su procesado.

Para el proyecto Reliqua se ha recurrido a la versión PHP 7.2.

4.2.3.1.11. MySQL.

Una Base de Datos es un sistema informático a modo de almacén en el que se guardan grandes volúmenes de información. Inicialmente, las características básicas de una base de datos son:

- Seguridad. Sólo personas autorizadas pueden acceder a la información.
- Independencia. Una buena base de datos debe ser independiente del sistema operativo o programas que interactúen con ella.
- Consistencia. La información se guarda sin duplicidades y de manera correcta.

Por otra parte, dos de los elementos considerados esenciales en las bases de datos relacionales son los denominados “integridad referencial” y “transacciones”.[344]

- La integridad referencial es una propiedad gracias a la cual se garantiza que una entidad (fila o registro) siempre se relaciona con otras entidades válidas, es decir, que existen en la base de datos. Implica que en todo momento dichos datos sean correctos, sin repeticiones innecesarias, datos perdidos y relaciones mal resueltas.
- Un Sistema de Gestión de Bases de Datos se dice transaccional si es capaz de mantener la integridad de los datos, haciendo que estas transacciones no puedan finalizar en un estado intermedio. Esto significa que se ha de permitir efectuar varias operaciones sobre la base de datos, pero tratadas a modo de una sola. Cuando por alguna causa el sistema debe cancelar la transacción, empieza a deshacer las órdenes ejecutadas hasta dejar la base de datos en su estado inicial (llamado punto de integridad), como si la orden de la transacción nunca se hubiese realizado.[344]

SQL (Structured Query Language) es un lenguaje de programación utilizado para poder trabajar y manejar datos que proceden de páginas web o bases de datos muy amplias. Con el tiempo se ha ido convirtiendo en un estándar de lenguaje de bases de datos y gran parte de ellas lo soportan. SQL se estandarizó en ANSI X3.135 en 1986 y, en unos pocos meses, ISO lo adoptó como ISO 9075-1987.[345] Si bien la mayoría de los proveedores modifican SQL para satisfacer sus necesidades, generalmente basan sus programas en la versión actual de este estándar. La norma internacional (ahora ISO / IEC 9075) se ha revisado periódicamente desde entonces, la más reciente en 2016.[345] Por esta razón, se considera a SQL como un lenguaje normalizado (ANSI), que permite interactuar con cualquier tipo de base de datos como son MS Access, SQL Server, o MySQL que es el sistema elegido para la aplicación Reliqua, concretamente la versión 5.6.

MySQL es un sistema de gestión de bases de datos relacional, multihilo y multiusuario. Es utilizado por sitios web como Google (aunque no para búsquedas), Facebook, Twitter, Flickr y YouTube. En cuanto a seguridad, ofrece un sistema de contraseñas y privilegios mediante verificación basada en el host y el tráfico de contraseñas está cifrado al conectarse a un servidor.

4.3. Proyecto Reliqua 1.0.

Teniendo en cuenta toda la información anterior, se ha procedido a desarrollar la aplicación Reliqua en su versión 1.0. Como se ha indicado anteriormente, con la aplicación Reliqua se pretende desarrollar un sistema de gestión de residuos poniendo en contacto a productores y a gestores de residuos, aunque posteriormente se ha introducido en la versión 2.0 un nuevo tipo de perfil denominado “cliente”. Teniendo en cuenta todos los datos aportados por los diferentes perfiles de usuario, tanto propios del perfil/empresa como de los residuos generados/gestionados, se desarrolla una gran base de datos que concentra los pasos dados por un residuo desde su origen hasta su fin, ya sea por valorización, reciclado, depósito en vertedero o como materia prima de otro proceso industrial. Así, mediante la aplicación Reliqua, se obtiene información detallada de los residuos y sus características, cantidad en la que se ha producido, proceso industrial del que procede, situación geográfica en la que se tiene almacenado, etc., y permite además la digitalización y archivo de la documentación legal que es necesaria desarrollar con la

administración competente en materia de residuos. A continuación, se describen las diferentes opciones que componen la versión 1.0 del software Reliqua.

4.3.1. Acceso a la plataforma y registro.

El acceso a la plataforma puede hacerse directamente a través del navegador web que se utiliza normalmente (Google Chrome, Internet Explorer, Microsoft Edge o Mozilla Firefox, por ejemplo). Para ello, es necesario acceder a la dirección web http://www.relicua.com/. Se puede comprobar que el nombre de la web "relicua" no coincide con la denominación del proyecto "reliqua", lo cual es debido a que el dominio "reliqua" no se encuentra disponible desde el momento en el que se ha desarrollado el software. Una vez que se ha accedido a la pantalla de inicio (Figura 232), comienza el recorrido por el interfaz de acceso a la aplicación.

En esta pantalla inicial se muestran, además del logo del software, las casillas para introducir las credenciales de acceso (Usuario o Dirección de correo electrónico y Contraseña) y el botón de "Iniciar sesión". Además, para los casos en los que el acceso lo vaya a realizar un nuevo usuario que no está dado de alta, se muestra el mensaje "No eres usuario registrado. Date de alta aquí". Pinchando en este mensaje, se accede al proceso de alta de nuevos usuarios.



Figura 232. Pantalla de acceso a software Reliqua versión 1.0.

El software tendrá dos tipos de perfiles de acceso en el caso de la versión 1.0, con diferentes opciones en cada uno de ellos:

- Perfil PRODUCTOR. (Para productores autorizados de residuos y/o subproductos industriales por la administración competente).
- Perfil GESTOR. (Para gestores autorizados de residuos y/o subproductos industriales por la administración competente).

Como se ha indicado, para los casos en los que sea la primera vez que se accede, se deberá cumplimentar un formulario inicial (Figura 233-238) aportando los datos necesarios al sistema para que el usuario quede identificado correctamente en todo el proceso. Los datos solicitados en el formulario de acceso son:

- Tipo de alta (Desplegable con las dos opciones de tipo de perfil):
  - Productor de residuos.
  - Gestor de residuos.
- CIF.
- Nº Identificación Medio Ambiental (NIMA). Es el código que identifica inequívocamente todos y cada uno de los centros registrados como productores y/o gestores de residuos a nivel nacional.
- Nombre fiscal.
- Dirección.
- Localidad.
- Provincia.
- Código postal.
- Teléfono.
- Correo electrónico de contacto.
- Tipos de residuos autorizados. En este caso, la base de datos está actualizada con la Lista Europea de Residuos y los Códigos LER, según la normativa vigente.[83] Así, cuando el usuario escriba en la barra de búsqueda tanto el código LER del residuo (Figura 234 y Figura 237) como el nombre del residuo (Figura 235 y Figura 238), aparecerá un desplegable con los residuos que contengan alguno de los elementos indicados en una lista desplegable. Una vez identificado, se seleccionará de esta lista el residuo autorizado a producir/gestionar. Se pueden indicar tantos residuos como autorizaciones que tenga cada usuario por parte de la administración.

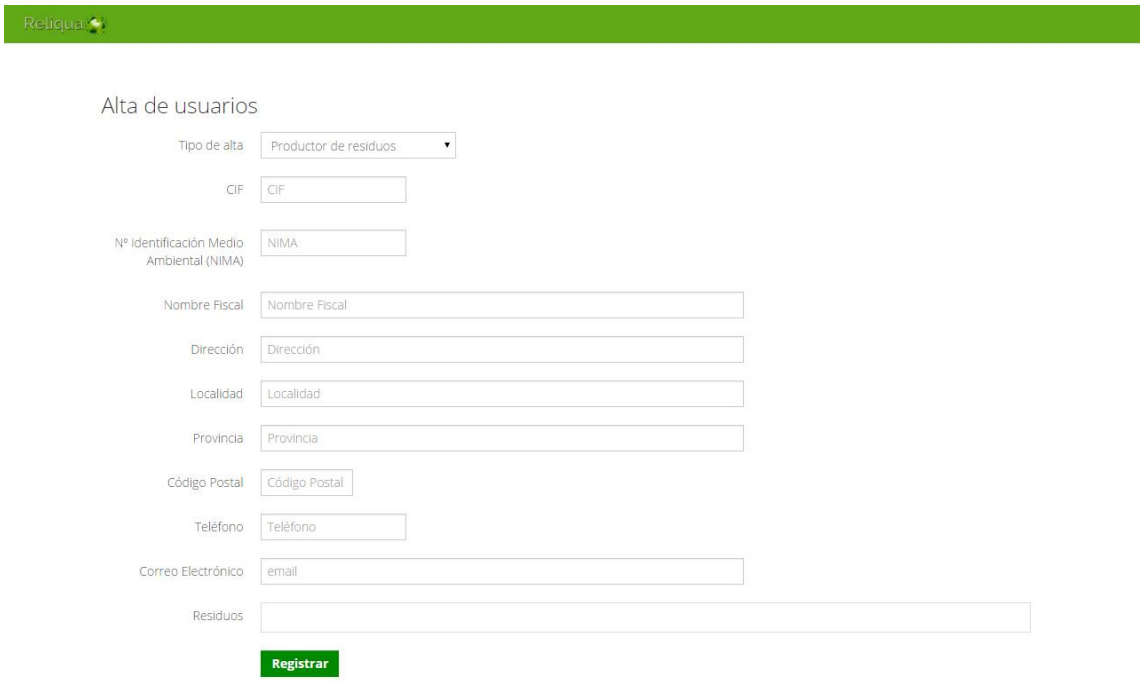


Figura 233. Pantalla de alta de productores de residuos. Software Reliqua versión 1.0.

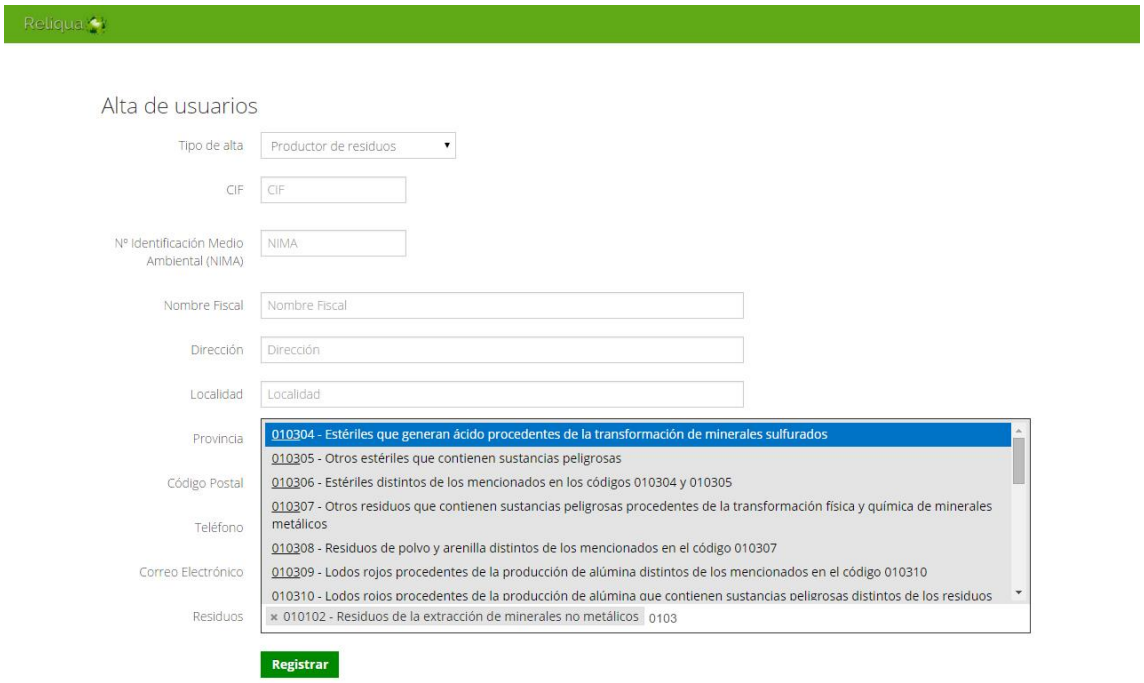


Figura 234. Pantalla de alta de productores de residuos con buscador numérico LER. Software Reliqua versión 1.0.

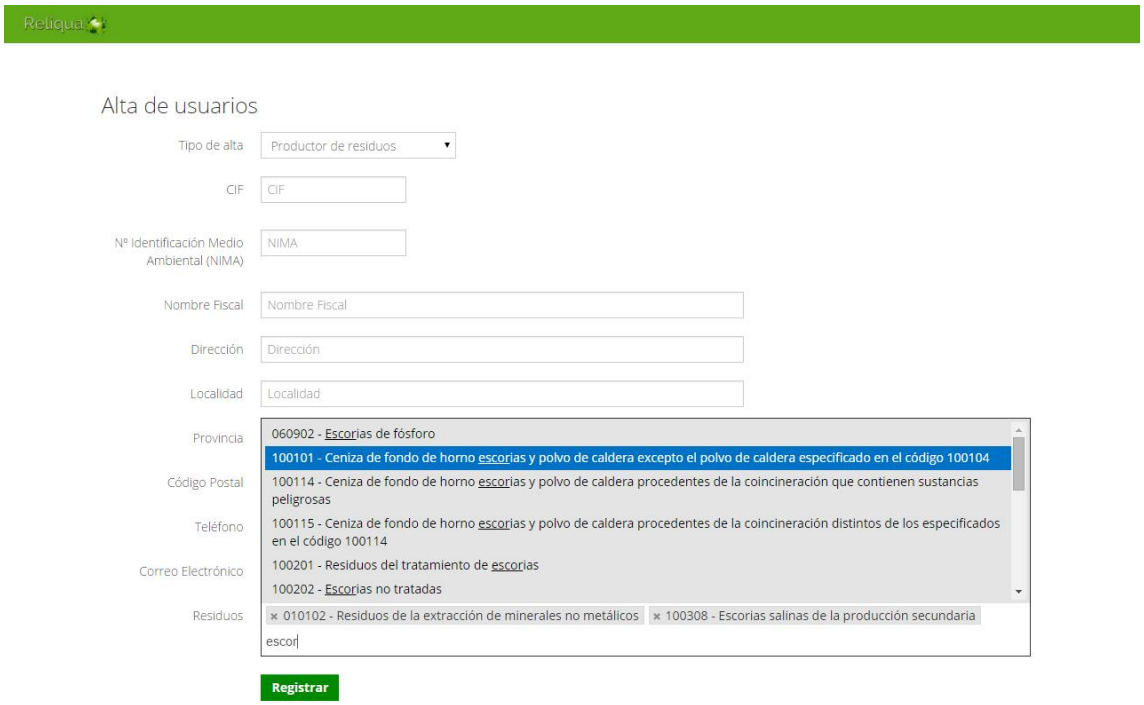


Figura 235. Pantalla de alta de productores de residuos con buscador texto LER. Software Reliqua versión 1.0.

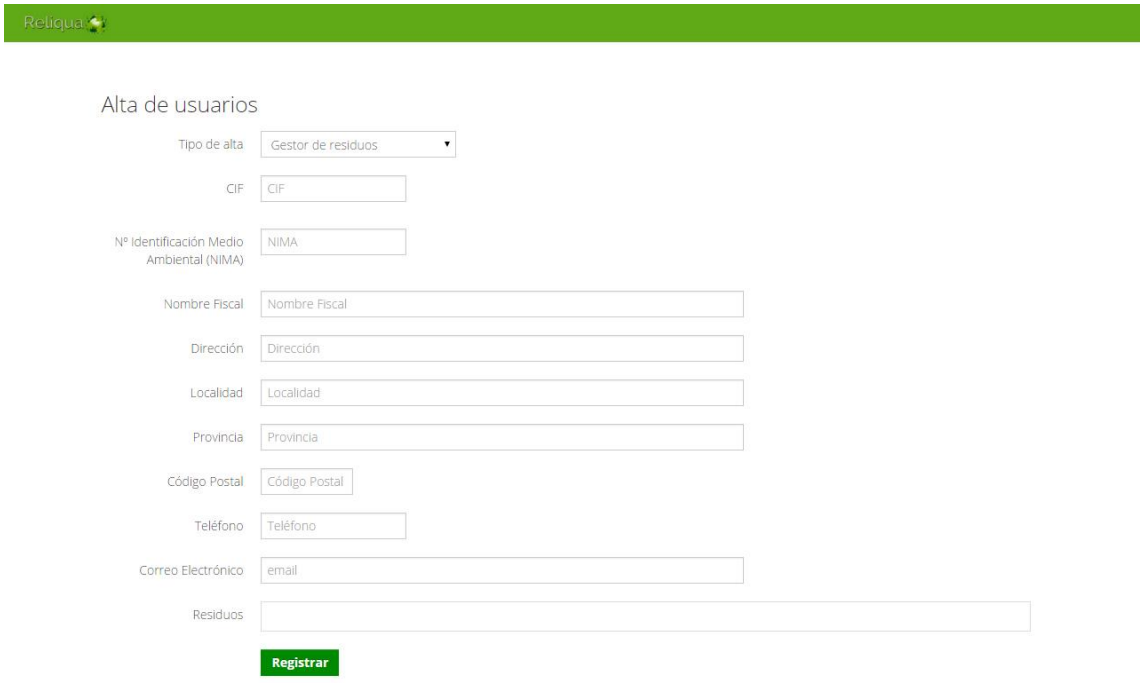


Figura 236. Pantalla de alta de gestores de residuos. Software Reliqua versión 1.0.

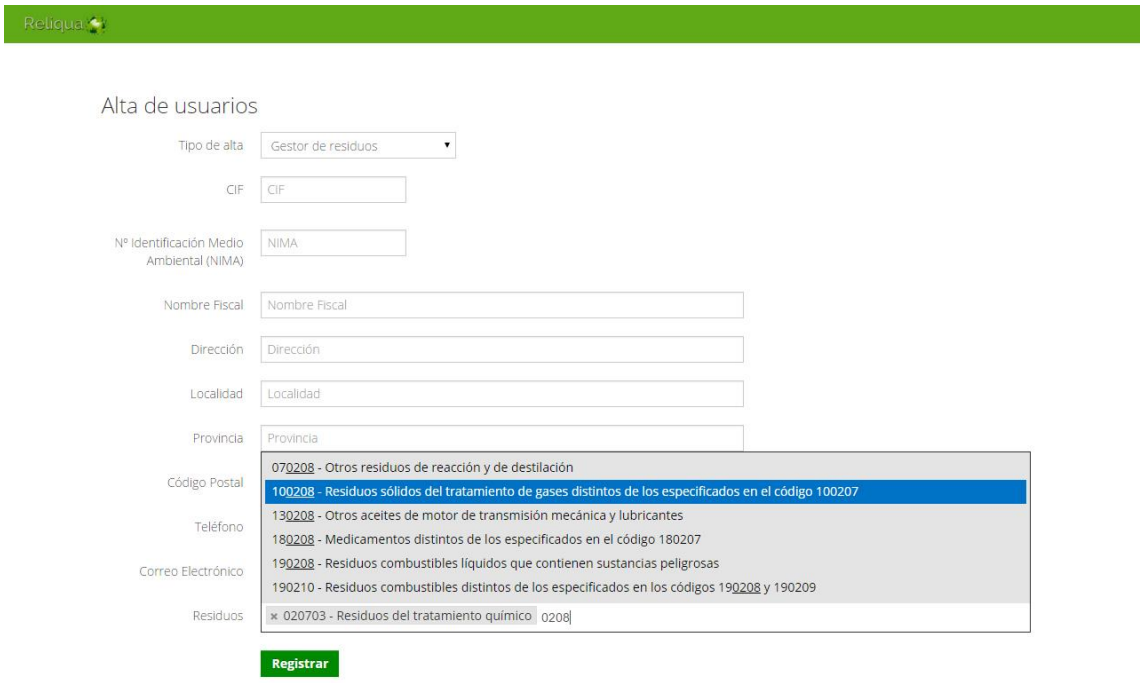


Figura 237. Pantalla de alta de gestores de residuos con buscador numérico LER. Software Reliqua versión 1.0.

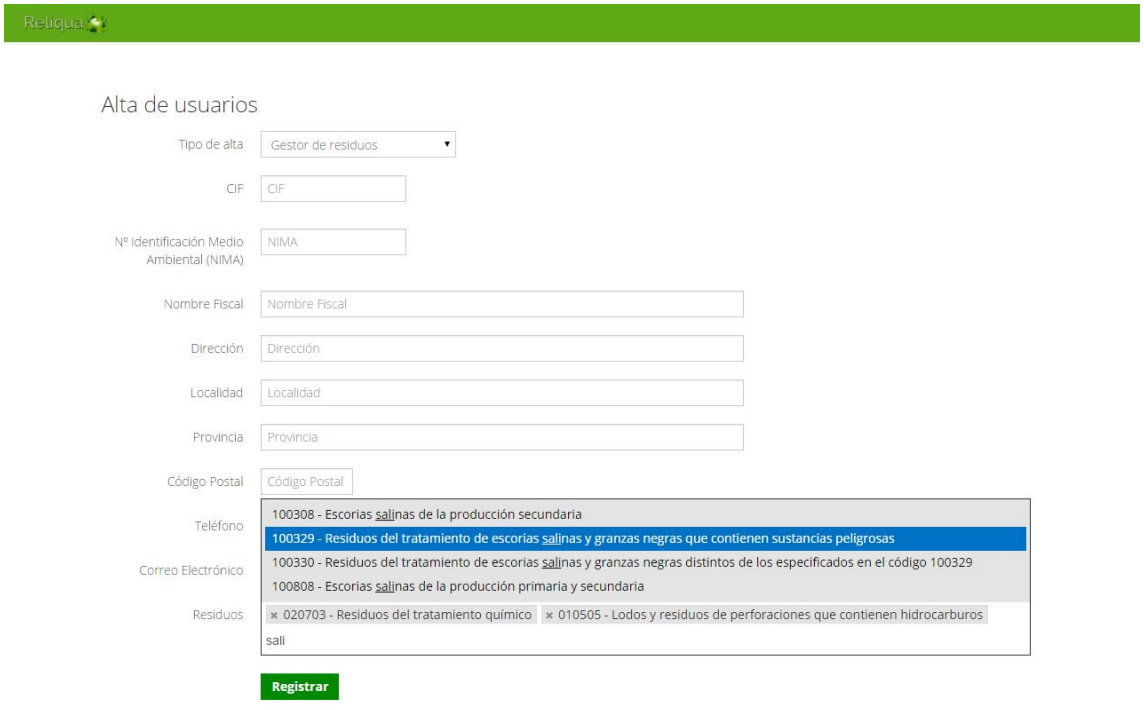


Figura 238. Pantalla de alta de gestores de residuos con buscador texto LER. Software Reliqua versión 1.0.

Una vez que el usuario se ha registrado con sus datos, se enviará un email a su correo electrónico de contacto con el usuario y la contraseña de acceso generadas. El usuario será el mismo email de contacto que se ha indicado en el proceso de alta y la contraseña será generada automáticamente por el software. En la versión 1.0, en el caso de querer modificar la contraseña, los usuarios se deberán dirigir por email a los técnicos de mantenimiento para solicitar la modificación.

En el caso de que los productores/gestores ya tengan activo su usuario y contraseña, pero durante el proceso de acceso al software, al introducir en la pantalla de inicio la dirección de correo electrónico o la contraseña, lo hagan de forma errónea, la página mostrará un mensaje de error (Figura 239) para que el usuario vuelva a introducirlo de forma correcta.



Figura 239. Pantalla de inicio - error identificación. Software Reliqua versión 1.0.

4.3.2. Menú de usuario.

Una vez que se obtenga la condición de usuario registrado, cada vez que se abra una sesión, en la primera pantalla aparece un acceso al buscador de residuos (Figura 240). En este caso y para disminuir el número de imágenes repetitivas, solo se mostrarán las ventanas correspondientes al usuario tipo “productor”. En la parte izquierda de la pantalla se visualiza un acceso a los diferentes menús que componen todas las opciones posibles para gestionar y llevar un control de los residuos. En este caso las opciones son: Buscador, Estadísticas y Listado de partes.

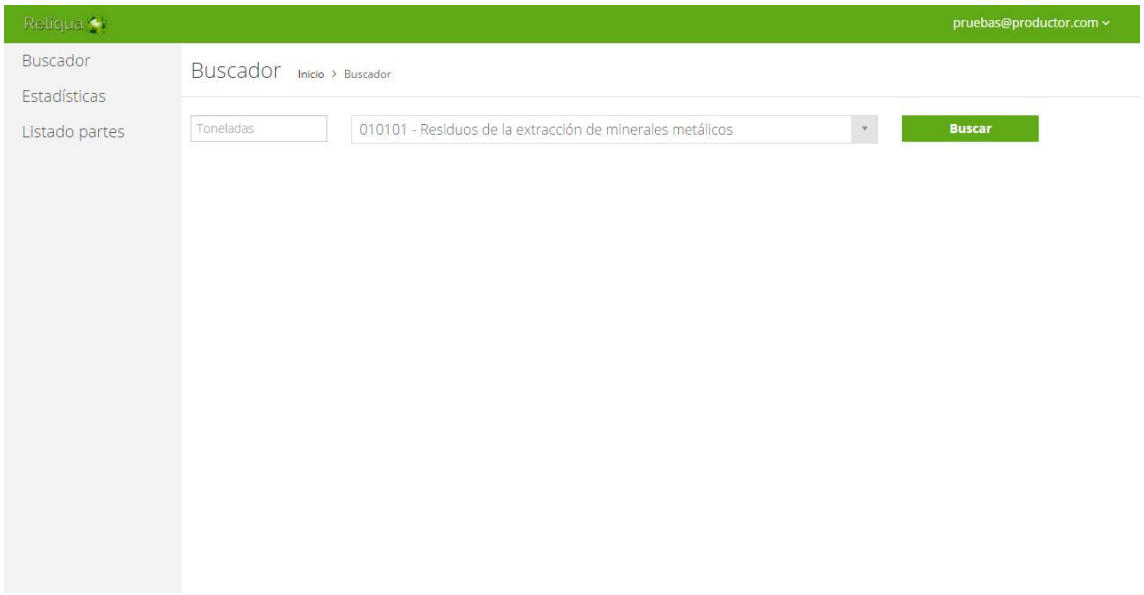


Figura 240. Pantalla de buscador de residuos - productores. Software Reliqua versión 1.0.

Dentro del menú ***Buscador*** se deberá de indicar, además del tipo de residuo que se ha producido en el proceso de producción, la cantidad en toneladas del mismo. Al igual que en la opción para indicar los residuos autorizados en la pantalla para darse de alta, en este momento también se puede buscar el residuo tanto por el código LER (Figura 241) como por palabras clave en la nomenclatura del mismo (Figura 242).

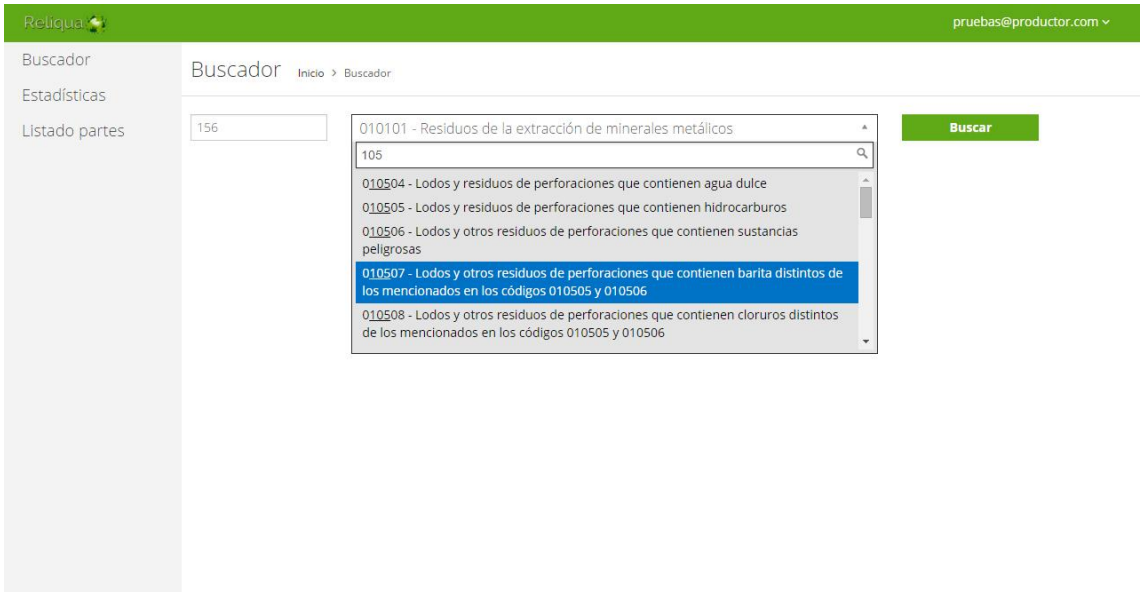


Figura 241. Pantalla de buscador de residuos – productores con buscador numérico LER. Software Reliqua versión 1.0.

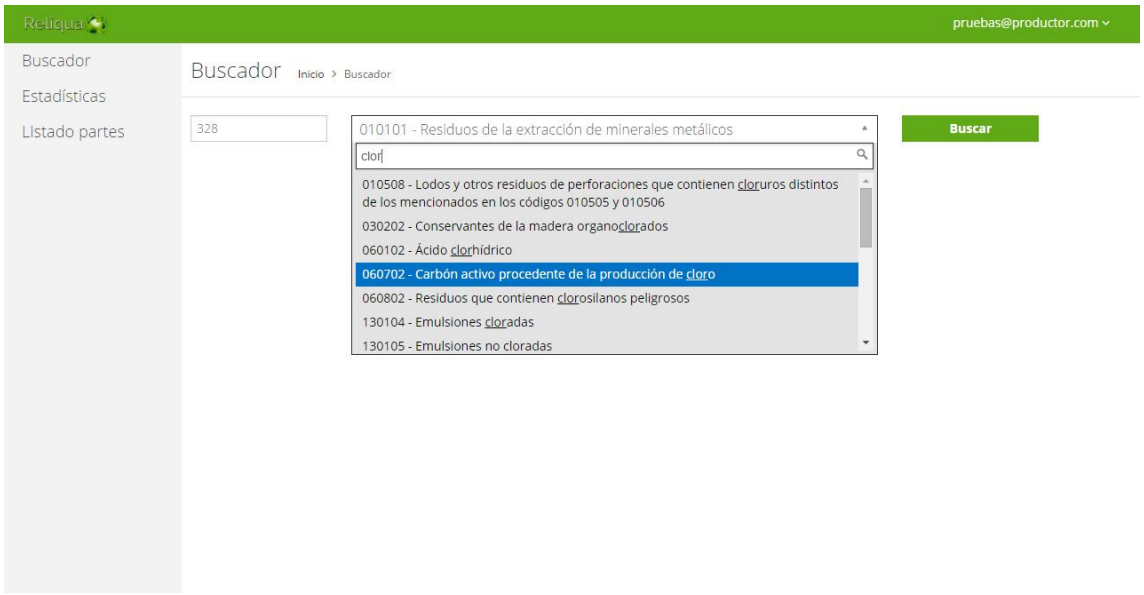


Figura 242. Pantalla de buscador de residuos – productores con buscador texto LER. Software Reliqua versión 1.0.

En el momento que se pulse el botón de Buscar, aparecerá en pantalla un listado con los distintos gestores de residuos dados de alta en la plataforma y que tengan autorización por parte de la administración para poder gestionar el residuo producido. Además de visualizar el listado de gestores filtrado por los que pueden gestionar el residuo, aparecerán también filtrados por la capacidad en sus instalaciones de gestionar el volumen de residuo. Esto es debido a que uno de los datos que las empresas gestoras de residuos deben tener actualizado en la plataforma es la capacidad total para gestionar cada uno de los residuos autorizados, así como la capacidad actualizada puntualmente en función del proceso que lleven a cabo.

De esta forma, cuando un productor de residuos busque los gestores que pueden gestionar su residuo, aparecerán filtrados todos los que pueden hacerlo por capacidad en ese momento y por proximidad geográfica, indicando sus datos de contacto y su localización exacta (Figura 243).

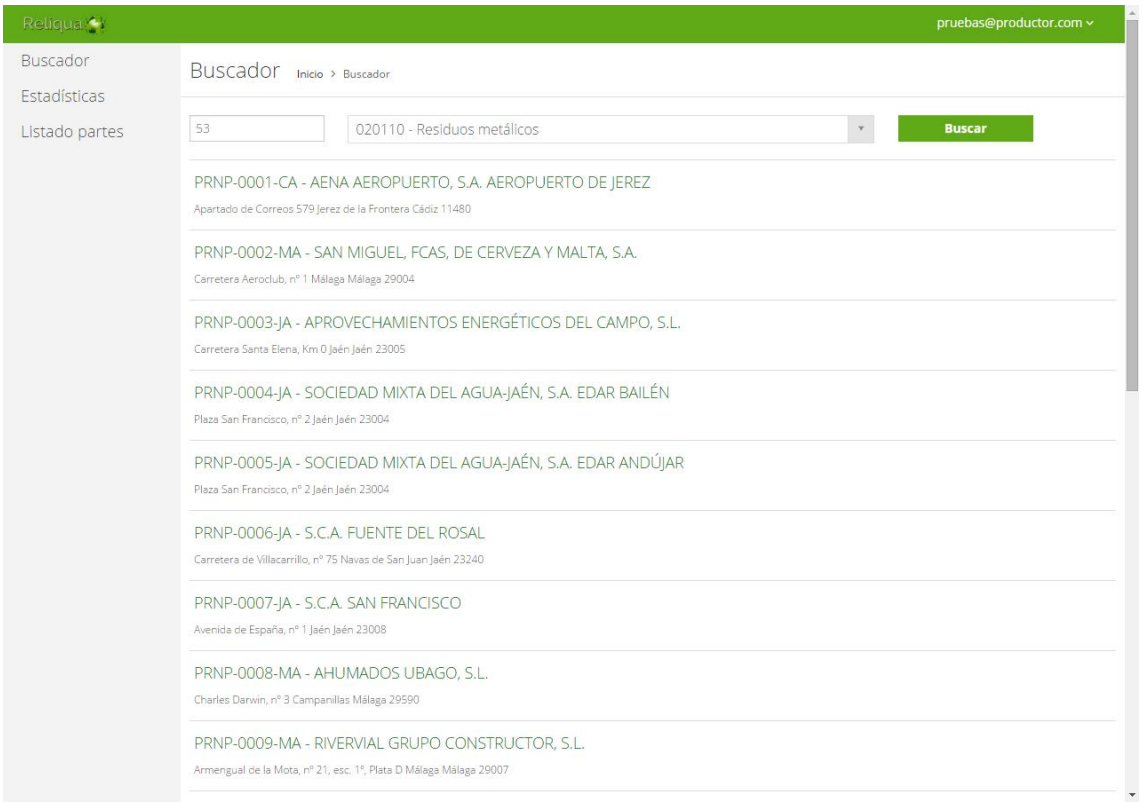


Figura 243. Pantalla de buscador de residuos – productores con indicación de los gestores autorizados. Software Reliqua versión 1.0.

El segundo menú que se encuentra en la parte izquierda es el denominado ***Estadísticas de producción***. Dentro de este menú (Figura 244) se pueden controlar de forma gráfica y numérica, en función de los partes que se hayan gestionado desde la plataforma y que corresponderán a las cantidades de residuos que se hayan producido, la cantidad exacta mensual y total del año de cada uno de los residuos, separados por códigos de colores para que sea más fácil e intuitiva su interpretación.



Figura 244. Pantalla de estadísticas de producción de residuos – productores. Software Reliqua versión 1.0.

El tercer menú de opciones es el denominado ***Listado de partes***. Dentro de este menú (Figura 245) aparece un histórico, que se puede gestionar por la opción Fecha o por la opción Código LER, de todos los partes que se hayan generado dentro de la plataforma, indicando también el gestor que en cada caso haya gestionado el residuo. Además, se tiene la opción de eliminar o de editar los partes guardados en histórico, a fin de modificar errores que se pudieran producir en un momento inicial de elaboración del parte de residuos.

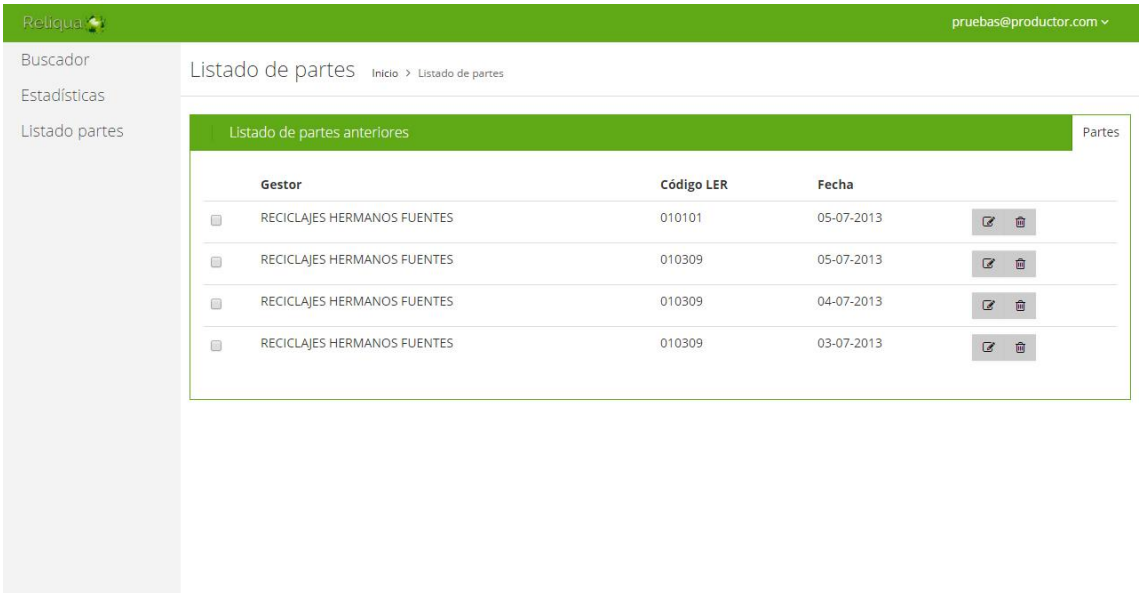


Figura 245. Pantalla de listado de partes de residuos – productores. Software Reliqua versión 1.0.

Este menú es de gran utilidad, ya que permite desarrollar digitalmente parte de la documentación que es de obligado cumplimiento poseer actualizada, según la normativa de residuos. Así, se sabe en todo momento qué empresa gestora ha retirado el residuo generado, teniendo también opción de ver el parte y, de esa forma, acceder a la estadística individual de cada retirada.

4.4. Proyecto Reliqua 2.0. A new resource for circular economy.

Con el fin de mejorar el software Reliqua en su versión 1.0, completándolo con mayores opciones y utilidades, además de enfocándolo a su uso como una herramienta dinamizadora para el desarrollo de la economía circular en el ámbito de los residuos, se ha desarrollado la versión 2.0. Esta nueva versión **Reliqua 2.0 "A new resource for circular economy"**, sustituye a la versión 1.0 y utiliza la misma dirección web para su

acceso. A continuación, se describirán todas las novedades y modificaciones realizadas en la versión 2.0.

Como se ha indicado, la dirección web de acceso en la versión 2.0 se mantiene como www.relicua.com. En este caso, la pantalla general del software se encuentra actualizada con un nuevo logo del software y el mensaje "A new resource for circular economy" (Figura 246).

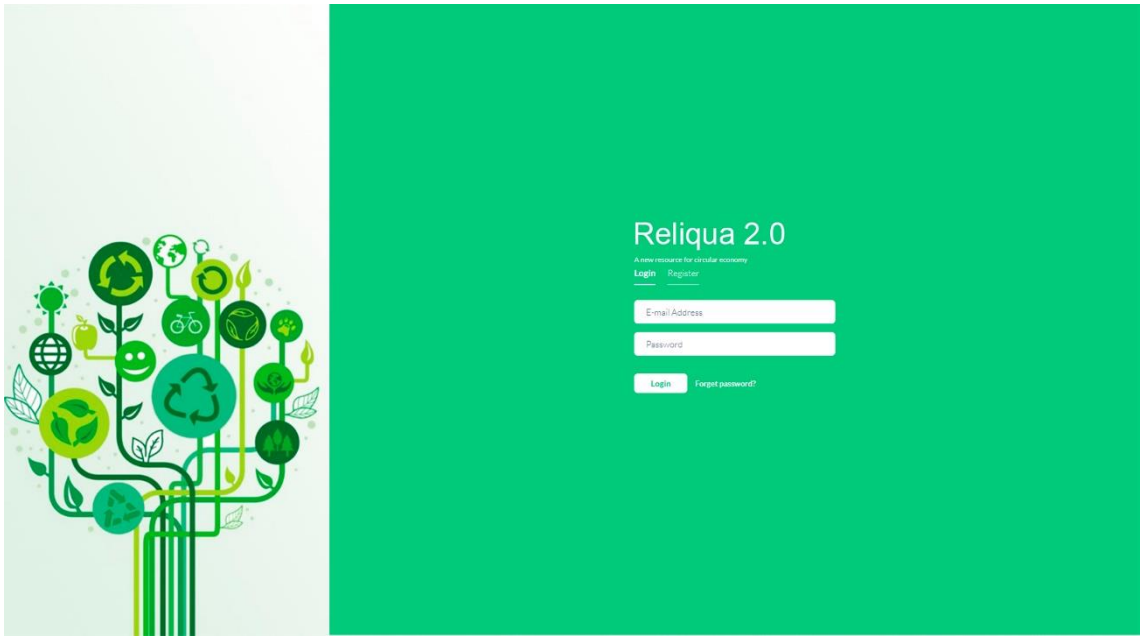


Figura 246. Pantalla de acceso a software Reliqua versión 2.0.

Además, se observan dos pestañas diferenciadas para, por un lado, introducir las credenciales de acceso (opción Login), y por el otro realizar el registro a los usuarios que acceden por primera vez (opción Register) (Figura 247). Indicar que una vez que se ha realizado el proceso de registro, las credenciales de acceso son la dirección de email y una contraseña. Para el caso en el que el usuario no recuerde su contraseña de acceso, se dispone de la opción "Forget password?" para iniciar el proceso de recuperación de la contraseña.

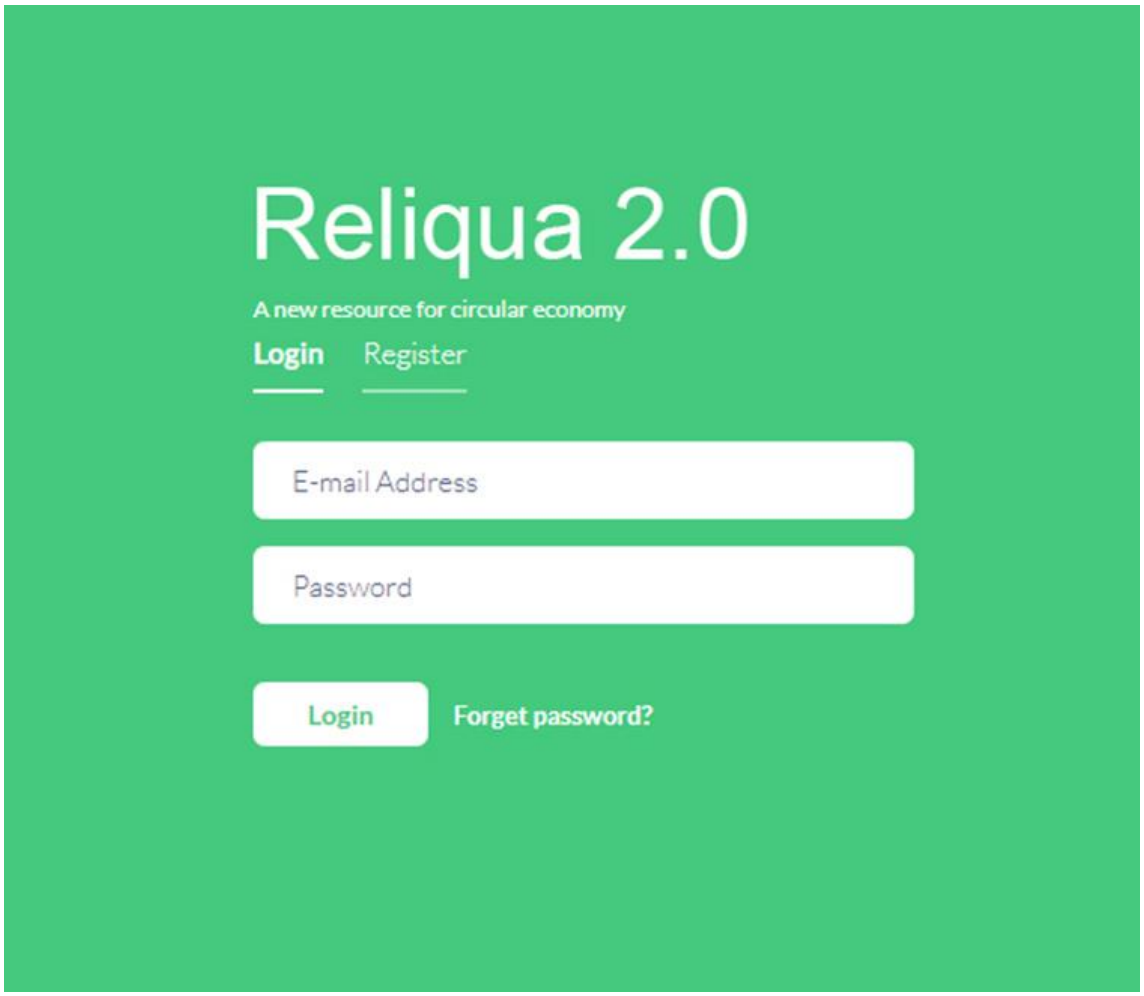


Figura 247. Detalle de la zona de introducción de credenciales en la pantalla de acceso a software Reliqua versión 2.0.

En este caso, para la versión 2.0, el software tiene tres tipos de perfiles de acceso con diferentes opciones en cada uno de ellos:

- Perfil PRODUCTOR. (Para productores autorizados de residuos y/o subproductos industriales por la administración competente)
- Perfil GESTOR. (Para gestores autorizados de residuos y/o subproductos industriales por la administración competente)
- Perfil CLIENTE. (Para compradores autorizados de subproductos industriales por la administración competente)

El nuevo perfil CLIENTE está desarrollado para empresas que introduzcan en su proceso productivo residuos como materia prima, de forma que a través del software Reliqua 2.0 “A new resource for circular economy” puedan ejercer la búsqueda del

residuo que necesitan y su compra. Estas compras las podrán realizar tanto a los perfiles PRODUCTOR, en caso de que el residuo sea generado directamente en el proceso productivo de una empresa, como al perfil GESTOR, en el caso en el que el residuo sea generado en el proceso de reciclado de otro residuo diferente.

Al igual que en la versión 1.0, en el caso en el que un usuario ya registrado intente acceder con sus credenciales, pero no las introduzca correctamente, al enviarlas y detectarlo aparecerá por pantalla el mensaje "Usuario/Dirección de correo electrónico o contraseña incorrectos".

Cuando se accede por primera vez, en el proceso de alta, la plataforma muestra el mismo menú que es común para los tres perfiles, pero cuando ya se accede con las credenciales en función del tipo de perfil, el software cambia para cada una de ellas.

En el ***Menú de alta de usuarios***, los datos solicitados en el formulario de acceso son:

- Tipo de alta (Desplegable con las tres opciones de tipo de perfil):
  - Productor de residuos.
  - Gestor de residuos.
  - Cliente.
- CIF.
- Nº Identificación Medio Ambiental (NIMA).
- Nombre fiscal.
- Dirección.
- Localidad.
- Provincia.
- Código postal.
- Teléfono.
- Correo electrónico de contacto.

- Tipos de residuos autorizados. La base de datos está actualizada con la Lista Europea de Residuos y los Códigos LER, según la normativa vigente.[83] Al igual que en la versión 1.0, cuando el usuario escriba en la barra de búsqueda tanto el código LER del residuo como el nombre del residuo, aparecerá un desplegable con los residuos que contengan alguno de los elementos indicados en una lista desplegable. Una vez identificado, se seleccionará de esta lista el residuo autorizado a producir/gestionar. Se pueden indicar tantos residuos como autorizaciones tenga cada usuario por parte de la administración.

- Tipos de subproductos autorizados.

Una vez que el usuario se ha registrado con sus datos, se procede al envío de un email a su correo electrónico de contacto con el usuario y la contraseña de acceso generadas. El usuario será el mismo email de contacto que se ha indicado en el proceso de alta y la contraseña será generada automáticamente por el software, dando posteriormente la opción de cambiarla en el perfil interno de cada usuario.

Una vez que se completa el proceso de alta, dentro de cada tipo de perfil se observa el menú específico con las diferentes opciones ajustadas a las necesidades de cada uno:

Perfil PRODUCTOR:

Acceso ficha de productor. En este apartado se pueden visualizar y modificar todos los datos introducidos en el proceso de alta, incluidos los residuos autorizados, así como introducir nuevos parámetros propios de este tipo de perfil. Como datos nuevos a introducir se encuentran:

- Nº de productor de residuos.

- Fecha de inscripción como productor.

- Introducción y visualización en .pdf del documento de autorización por parte de la administración como productor de residuos.

- Introducción y visualización en .pdf del documento de autorización por parte de la administración como productor de subproductos industriales.

- Selección del GESTOR autorizado de residuos con el que se tiene contratado el servicio. Estos gestores autorizados aparecen en un

desplegable en el que se selecciona el contratado, ya que se encuentran precargados internamente en la Base de Datos como sucede con las listas de residuos. Una vez completada la lista con los GESTORES contratados, que pueden ser varios, al lado de cada GESTOR de residuos se dispone de un botón con el que subir el contrato firmado por ambas partes y un botón para visualizar dicha documentación.

Buzón de notificaciones. Con este buzón se gestionan las llegadas y envíos de las notificaciones con los perfiles GESTOR y CLIENTE.

En el caso de los mensajes recibidos por parte del perfil GESTOR, estos se refieren a la aceptación o rechazo de la orden de retirada de residuos.

En el caso de los mensajes recibidos por parte del perfil CLIENTE, estos se refieren a la solicitud de venta de un subproducto industrial. Estas solicitudes deben de ser aceptadas o rechazadas, enviando el mensaje pertinente al buzón de entrada del perfil CLIENTE.

Se pueden además enviar mensajes de respuesta a los BUZONES DE NOTIFICACIONES de los perfiles GESTOR y CLIENTE.

Nuevos residuos producidos. Dentro de este apartado del menú existen diferentes puntos de información que es necesario rellenar:

- Buscador/desplegable con los residuos autorizados que se tienen dados de alta en la ***Ficha de productor***, para seleccionar el tipo de residuo concreto que se ha generado.
- Detalles del residuo producido. En este caso, una vez que ya se ha indicado el tipo de residuo con su código LER, se introducen diferentes detalles del residuo para generar una **FICHA DEL RESIDUO**:
  - Toneladas producidas.
  - Tipo de proceso productivo en el que se ha generado.
  - Fecha de producción.

- Elementos principales de composición química. Se introduce el % en peso de elementos como SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, SO_3 y la pérdida por calcinación (LOI).
- Composición química completa. Opción de subir un archivo externo .pdf con la composición química completa.
- Observaciones. Cuadro de texto con las observaciones pertinentes al residuo producido.

Solicitud de retirada de residuos. Dentro de este apartado del menú se puede observar un desplegable en el que se selecciona cada uno de los residuos producidos que se han introducido anteriormente. De esta forma, se pueden seleccionar todos los que se desea que se retiren, que pueden ser varios para la misma orden, y enviar la orden al GESTOR autorizado que se tenga contratado. Dentro de este apartado existen las siguientes opciones:

- Buscador/desplegable con los residuos almacenados anteriormente, por tipo de residuo y fecha de producción.
- Selección del GESTOR con el que existe el contrato establecido. Esta información se ha precargado anteriormente en la FICHA DE PRODUCTOR. Por tanto, se muestra un buscador/desplegable con todos los GESTORES que se hayan introducido en la FICHA DE PRODUCTOR y se seleccionará con el que se quiere trabajar.
- Botón de enviar solicitud. Esta solicitud de retirada de residuos llegará directamente al email y al buzón de entrada en el software del GESTOR, el cual puede aceptarla o rechazarla.
- En el caso en el que el GESTOR rechace la retirada de residuos desde su perfil, llegará al buzón de entrada del PRODUCTOR un mensaje indicándolo. En este caso, el PRODUCTOR deberá de seleccionar otro GESTOR para la retirada, siempre y cuando lo tenga introducido en la FICHA DE PRODUCTOR junto con el contrato correspondiente.

Estadística de producción de residuos. Se muestra por tipo de residuo (código LER) un acumulado mensual y anual de la producción, tanto de forma gráfica como numérica.

Histórico de residuos. En este apartado del menú aparecen todas las FICHAS DE RESIDUO generadas, la fecha en la que el GESTOR ha retirado el residuo y la ficha generada por el GESTOR en el proceso de retirada (esta ficha es generada por el GESTOR en su perfil al aceptar y retirar una solicitud de retirada de residuos por parte del PRODUCTOR). En el caso en el que un gestor rechace la solicitud de retirada del residuo, esta orden denegada también aparece en el histórico junto al número de orden.

Nuevos subproductos industriales producidos. En este menú se desarrolla el proceso de alta de los materiales generados en el proceso productivo que no se consideran residuos por la normativa vigente o que la administración ha autorizado a poder vender como materia prima de otros procesos de producción. Al igual que en el apartado correspondiente a los residuos, dentro de este apartado se muestran diferentes puntos de información que es necesario rellenar. En este caso, la interacción es con el perfil CLIENTE, ya que se actúa como un vendedor.

- Buscador/desplegable con los subproductos industriales autorizados que se tienen dados de alta en la FICHA DE PRODUCTOR, para seleccionar el tipo de subproducto industrial concreto que se ha generado.
- Detalles del subproducto industrial producido: En este caso, una vez que ya se ha indicado el tipo de subproducto industrial con su código LER, se introducen diferentes detalles del subproducto industrial para generar la FICHA DEL SUBPRODUCTO:
    - Toneladas producidas.
    - Tipo de proceso productivo en el que se ha generado.
    - Fecha de producción.
    - Elementos principales de composición química. Se introduce el % en peso de elementos como SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, SO_3 y la pérdida por calcinación (LOI).

- Composición química completa. Opción de subir un archivo externo .pdf con la composición química completa.
- Observaciones. Cuadro de texto con las observaciones pertinentes al subproducto producido.

Tienda de subproductos industriales disponibles. En esta opción aparece un listado con las FICHAS DEL SUBPRODUCTO (incluida la composición química) y la disponibilidad en toneladas, la cual se verá afectada con las compras. En este caso, además, existe la opción para que el productor marque el precio (€/t) de cada tipo de subproducto. Toda la información es visible para el perfil CLIENTE.

Estadísticas de producción de subproductos industriales. Se muestra por tipo de subproducto (código LER) un acumulado mensual y anual de la producción, tanto de forma gráfica como numérica, así como de las ventas.

Histórico de ventas de subproductos industriales. En este apartado aparecen todas las fichas de venta de subproductos industriales generadas, con el tipo de subproducto vendido, la fecha, la cantidad y el precio total, así como el CLIENTE que ha realizado la compra.

Perfil GESTOR:

Acceso ficha de gestor. En este apartado se pueden visualizar y modificar todos los datos introducidos en el proceso de alta, incluidos los residuos autorizados a gestionar, así como introducir nuevos parámetros propios de este tipo de perfil. Como datos nuevos a introducir se encuentran:

- Nº de gestor de residuos autorizado.
- Introducción y visualización en .pdf del documento de autorización por parte de la administración como gestor de residuos.
- Introducción de información sobre TIPO DE GESTIÓN de los residuos.
- Introducción de información sobre AUTORIZADA PARA LA ACTIVIDAD DE DESCONTAMINACION DE SUELOS.
- Introducción y visualización en .pdf del documento de autorización por parte de la administración como *productor de subproductos industriales*.

Como se ha indicado anteriormente, un gestor puede modificar las propiedades de un residuo para convertirlo en subproducto industrial a través de procesos de valorización y reciclaje.

Buzón de notificaciones. Con este buzón se gestionarán las llegadas y envíos de notificaciones de los perfiles PRODUCTOR y CLIENTE.

En el caso de las notificaciones recibidas por el perfil PRODUCTOR, los datos que visualizan son todos los generados en la FICHA DEL RESIDUO del productor y la solicitud de retirada.

El GESTOR, a través de este buzón de entrada, debe aceptar o rechazar la retirada del residuo propuesta por el PRODUCTOR. En ambos casos, tras la decisión, llega un mensaje al buzón de entrada de notificaciones del PRODUCTOR con la aceptación o con el rechazo de la retirada.

En el caso de los mensajes recibidos por parte del perfil CLIENTE, estos se refieren a la solicitud de venta de un subproducto industrial. Estas solicitudes deben de ser aceptadas o rechazadas, enviando el mensaje pertinente al buzón de entrada del perfil CLIENTE.

Histórico de retiradas de residuos. En este apartado aparecen todas las fichas de retirada de residuo generadas: fecha en la que el PRODUCTOR ha solicitado la retirada y el/los tipos de residuo solicitados, fecha en la que el GESTOR ha aceptado la retirada y fecha en la que el GESTOR ha retirado el residuo.

Histórico de rechazos de retiradas de residuos. En el caso en el que un GESTOR rechace la solicitud de retirada del residuo de un PRODUCTOR, esta orden rechazada aparecerá en el histórico junto al número de orden, la fecha, el tipo de residuo y nombre del PRODUCTOR.

Nuevos subproductos industriales producidos. Al igual que en el caso del perfil PRODUCTOR, en este menú se desarrolla el proceso de alta de los materiales generados en el proceso de valorización o reciclaje de residuos que han dado lugar a subproductos y que la administración ha autorizado a poder vender como materia prima de otros procesos de producción. Dentro de este apartado se muestran diferentes puntos de información que es necesario rellenar. En este caso, la interacción es con el perfil CLIENTE, ya que se actúa como un vendedor.

- Buscador/desplegable con los subproductos industriales autorizados que se tienen dados de alta en la FICHA DE GESTOR, para seleccionar el tipo de subproducto industrial concreto que se ha generado.
- Detalles del subproducto industrial producido: En este caso, una vez que ya se ha indicado el tipo de subproducto industrial con su código LER, se introducen diferentes detalles del subproducto industrial para generar la FICHA DEL SUBPRODUCTO:
    - Toneladas producidas.
    - Tipo de proceso productivo en el que se ha generado.
    - Fecha de producción.
    - Elementos principales de composición química. Se introduce el % en peso de elementos como SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, SO_3 y la pérdida por calcinación (LOI).
    - Composición química completa. Opción de subir un archivo externo .pdf con la composición química completa.
    - Observaciones. Cuadro de texto con las observaciones pertinentes al subproducto producido.

Tienda de subproductos industriales disponibles. En esta opción aparece un listado con las FICHAS DEL SUBPRODUCTO (incluida la composición química) y la disponibilidad en toneladas, la cual se verá afectada con las compras. En este caso, además, existe la opción para que el gestor marque el precio (€/t) de cada tipo de subproducto. Toda la información es visible para el perfil CLIENTE.

Estadísticas de producción de subproductos industriales. Se muestra por tipo de subproducto (código LER) un acumulado mensual y anual de la producción, tanto de forma gráfica como numérica, así como de las ventas.

Histórico de ventas de subproductos industriales. En este apartado aparecen todas las fichas de venta de subproductos industriales generadas, con el tipo de subproducto vendido, la fecha, la cantidad y el precio total, así como el CLIENTE que ha realizado la compra.

Perfil CLIENTE:

Acceso ficha de cliente. En este apartado se pueden visualizar y modificar todos los datos introducidos en el proceso de alta.

Buzón de notificaciones. Con este buzón se gestionarán las llegadas y envíos de notificaciones de los perfiles PRODUCTOR y GESTOR. En ambos casos, las notificaciones de entrada tratan sobre la aceptación o rechazo en la venta de un subproducto industrial del que se ha solicitado su compra a través de la TIENDA DE SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES de los perfiles PRODUCTOR y GESTOR.

Tienda de subproductos industriales. En esta opción del menú, se encuentran todos los subproductos puestos a la venta tanto por el perfil PRODUCTOR como por el perfil GESTOR. En dicha tienda aparecen los siguientes detalles de cada subproducto, todos ellos introducidos por el perfil PRODUCTOR o GESTOR:

- Buscador/desplegable con todos los subproductos disponibles (código LER). Al seleccionarlo, aparece un listado con todos los subproductos de este tipo puestos a la venta.
- Al seleccionar un subproducto disponible de la lista anterior, aparece la FICHA DE SUBPRODUCTO, con la cantidad disponible, el PRODUCTOR o GESTOR que lo tiene almacenado y su dirección, así como el precio/tonelada (€/t).
- Solicitud de compra de un subproducto seleccionado anteriormente de la lista, en la que se introduce la cantidad necesaria en toneladas a adquirir.
- Botón de envío de solicitud de compra. Al solicitar la compra, se envía un mensaje al BUZON DE NOTIFICACIONES del PRODUCTOR o GESTOR que tenga disponible el subproducto, con los detalles de la FICHA DEL CLIENTE, el tipo de subproducto que desea comprar (código asignado en la FICHA DE SUBPRODUCTO al producirlo) y la cantidad.

Histórico de compras de subproductos. En este apartado aparecen todas las fichas de compra de subproductos generadas: PRODUCTOR o GESTOR que ha realizado la venta, fecha en la que el CLIENTE ha solicitado la compra y el tipo de subproducto

solicitado, fecha en la que el PRODUCTOR o el GESTOR ha aceptado la compra, cantidad comprada y precio.

CONCLUSIONES

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

5

Los resultados obtenidos a partir de los trabajos experimentales de investigación realizados en la presente Tesis Doctoral, centrada en el estudio de la obtención de nuevos tipos de cementos innovadores de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico, así como en el desarrollo de una herramienta para la mejora de la gestión de los residuos generados en la industria y su posible uso para la mejora de la circularidad en la industria de la producción de cemento, permiten establecer las siguientes conclusiones generales:

1. Se han identificado diferentes tipos de industrias en las cuales se producen residuos y/o subproductos industriales con las características fisicoquímicas necesarias, además de una elevada capacidad de generación para estudiar su posible utilización como materia prima en la fabricación de nuevos materiales cementantes.

2. Los subproductos industriales identificados son susceptibles de ser generados alrededor de todo el mundo, ya que tanto la industria cerámica como la de la extracción y transformación del mármol y la del aluminio secundario, se pueden encontrar en los cinco continentes.

3. La piedra caliza utilizada en los cementos finales procede de Grecia, pero se pueden encontrar piedras calizas en España con las mismas características. Prueba de ello es la distribución, a nivel nacional, de diferentes industrias de fabricación de cemento. Ello hace que todo el material necesario para la fabricación de los cementos de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico, desarrollados en esta investigación, puedan ser producidos con materiales extraídos o generados en España, con la disminución de la huella de carbono que ello supone en el transporte de materias primas.

4. Se ha encontrado que el desarrollo de una nueva utilización para los residuos industriales analizados es muy importante ya que, actualmente, en su mayoría son depositados en vertedero, con las consecuencias para el medioambiente. Además, la utilización de estos residuos disminuye las necesidades de extracción de las materias primas utilizadas en la industria del cemento (piedra caliza, arcillas, margas, etc.), lo cual generará un menor número de espacios degradados.

5. Asimismo, alrededor de la valorización de residuos y de su tratamiento para generar las condiciones necesarias para su uso como materia prima existe una gran oportunidad de negocio que puede compensar la pérdida de actividad en la industria extractiva, como consecuencia de las menores necesidades de materias primas. Además, las actuales instalaciones de tratamiento de materiales de las que disponen los centros de

extracción y de transformación de materias primas pueden ser utilizadas, dentro de la circularidad del sector, para generar valor añadido a estos residuos o subproductos industriales.

6. Se deduce que los costes operativos de las empresas generadoras de residuos disminuirán al poder valorizar estos productos e introducirlos, como materia prima, dentro de la mejora de la circularidad del sector cementero, reduciendo además los costes relativos a la deposición de los residuos en vertedero.

7. Se constata que, en la actualidad se está desarrollando, tanto a nivel mundial como a nivel comunitario y a nivel nacional, una gran concienciación por el fin de la denominada Economía Lineal. Ésta basa su modelo en el concepto de extracción-fabricación-utilización-eliminación, impulsando la denominada Economía Circular, la cual es más competitiva y sostenible, y tiene como objetivo que el valor de los productos, de los materiales y de los recursos se mantenga en la economía durante el mayor tiempo posible, reduciendo al mínimo la generación de residuos finales.

8. Se observa que, de los 17 tipos de crudos de cemento estudiados en ninguno de ellos los subproductos industriales utilizados han tenido influencia negativa. El principal resultado para dejar de estudiar los crudos ha sido el porcentaje de MgO en su composición, ya que no puede superar el 5% en peso en el cemento final para no generar problemas de expansividad. De acuerdo con los resultados obtenidos, el principal aporte de MgO lo realiza la piedra caliza, por lo que se han eliminado del estudio final todos los crudos fabricados con las calizas denominadas ANAYA, SANTO NICASIO 1 y SANTO NICASIO 2.

9. En la fabricación del clínker de cemento se concluye, de forma general que, aunque se utiliza un método de enfriamiento rápido para obtener el polimorfo β-belita, las temperaturas de fabricación inferiores a 1.360 ºC presentan una parte de su composición del polimorfo γ-belita. Por tanto, es imprescindible superar esta temperatura, ya que el polimorfo γ-belita no reacciona hidráulicamente y, por tanto, no confiere características de resistencia mecánica al cemento.

10. Tanto en el estudio mediante microscopía óptica de luz reflejada como en el de microscopía electrónica de barrido, se obtienen para los clínkeres finales todas las fases mineralógicas calculadas teóricamente (C_2S, C_3S, C_3A y C_4AF), así como su evolución

con la temperatura. Se comprueba que a temperaturas superiores a 1.360 ºC se forman cristales de silicatos de mayor tamaño y con bordes más definidos.

11. Los clínkeres de cemento finales fabricados con las distintas formulaciones de subproductos industriales han sido sometidos a ensayos de lixiviación según el ensayo TCLP de la US-EPA. De acuerdo con las concentraciones liberadas de elementos peligrosos para cada uno de ellos, y teniendo en cuenta los límites de toxicidad marcados en el TCLP de la US-EPA, los resultados para los tres clínkeres se encuentran por debajo de los límites establecidos para su clasificación como residuos peligrosos. Además, los resultados comparados con los límites establecidos por la EPA, la OMS y la UE para el agua potable indican que en los clínkeres se superan los valores límite en algunos elementos, como Cr, Al y Hg, por lo que puede ser que se requiera un agente reductor para asegurar que no se superan los límites establecidos para el lixiviado en el uso del cemento. Aun así, hay que tener en cuenta que lo más probable que suceda es que, al utilizar el cemento final en los tres casos, una parte del Cr, del Al y del Hg se inmovilice en las fases mineralógicas formadas durante la hidratación de la matriz de cemento.

12. Se obtiene un material cementante innovador con dos tipos de composiciones finales en las que se utiliza más de un 50% en peso de subproductos industriales. Además, en los tres cementos finales, las necesidades energéticas y las emisiones de CO_2 generadas son menores que en los cementos Portland ordinarios (CPO), ya que la temperatura de clinkerización es también menor y, además, se utiliza una menor cantidad de piedra caliza en la composición al necesitar un LSF más bajo.

13. Los cementos fabricados superan todas las exigencias de calidad indicadas en la normativa actual y estudiadas para los CPO, a excepción de la resistencia mecánica a la compresión a edades tempranas. Como era de esperar, para los cementos con alto contenido en silicato dicálcico el desarrollo inicial de la resistencia a la compresión de las probetas fabricadas se reduce en comparación con la resistencia que marca la normativa vigente para los CPO. A partir de los 28 días de curación, el resultado de resistencia mecánica a la compresión en los cementos CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F puede ser comparable con los resultados que marca la normativa vigente para el CPO CEM I 32,5 N, mientras que en el caso del cemento CEM_WST_100_1360_F no se alcanzan estos niveles de resistencia al comprobarse que se produce una hidratación más lenta de sus fases.

14. Las resistencias mecánicas a la compresión desarrolladas por los cementos de baja energía CEM_WST_0_T_1360_F y CEM_WST_50_T_1360_F a partir de los 28 días, equivalentes a las exigidas al cemento Portland ordinario CEM I 32,5 N, abren la puerta a su utilización para la fabricación de elementos de construcción que no necesiten de esas resistencias iniciales. Algunos ejemplos de esta utilización se mencionan y son, principalmente, construcción civil: bloques de cemento compacto, dinteles, paneles y placas prefabricados, suelos de hormigón proyectado, arquetas para redes de saneamiento o redes eléctricas; construcción vial: pavimentos, adoquines y bordillos de hormigón, sistemas de drenaje para viales, vigas pretensadas y postes de hormigón.

15. Los tres cementos finales, estudiados hasta 90 días de hidratación, no presentan signos de carbonatación según el ensayo de la fenolftaleína. Este resultado será de especial importancia para el posible uso de los cementos fabricados junto con elementos metálicos que actúen como armadura (hormigón armado o mortero reforzado), ya que se preservan las características del acero estructural y se evita su corrosión.

16. Se concluye que, de forma general, según el estudio mediante difracción de rayos X realizado a las pastas de cemento hidratadas, a medida que aumentan los tiempos de curación, la principal fase hidratada es la portlandita (CH). En el caso de la fase hidratada etringita (AFt), ésta aparece con los primeros signos de hidratación, aunque se comprueba que a partir del día 14 de hidratación empieza a disminuir. Igualmente, se observa que en las edades iniciales existe una gran proporción de fases anhidras, principalmente C_2S, que disminuye con los tiempos de curado.

17. Según los resultados del estudio mediante microscopía electrónica de barrido, se comprueba cómo en los primeros días de curado se inicia la formación del gel C-S-H, el cual tiene un aspecto fibroso debido a su crecimiento reticular. A medida que aumentan los días de curado, se observa un incremento de cristales de mayor tamaño de portlandita con una estructura laminar y hexagonal.

18. El software denominado Reliqua 2.0 “A new resource for circular economy” propuesto en esta memoria de Tesis, permite el control de los volúmenes de producción y de la gestión de residuos industriales, interconectando a productores y gestores finales a través de una herramienta innovadora. Esta herramienta, además, puede ayudar a las administraciones públicas competentes en el control y gestión de los residuos para conocer toda la vida útil del mismo, desde que se produce hasta que finalmente se

valoriza, recicla o deposita en el vertedero. A través de este software, las industrias pueden conocer los stocks de residuos y su composición química, así como su situación geográfica, de forma que pueden introducir toda esta información en su sistema de proveedores en caso de utilizar residuos como materia prima en los procesos de fabricación, siguiendo el modelo de Economía Circular.

CONCLUSIONS

Circularity on cement production. Valorizing industrial by-products into innovative, low energy cements.

5

This Doctoral Thesis is focused on the study of obtaining new types of innovative low-energy cements with a high dicalcium silicate content, as well as on the development of a tool for the improvement of the management of waste generated in the industry and its possible use for the improvement of circularity in the cement production industry. The results obtained from the experimental research work carried out in this Doctoral Thesis allow us to establish the following general conclusions:

1. Different types of industries have been identified in which waste and/or industrial by-products with the necessary physicochemical characteristics are produced, in addition to a high generation capacity to study their possible use as raw materials in the manufacture of new cementing materials.

2. The identified industrial by-products are susceptible to be generated around the world, since the ceramic industry as well as the extraction and transformation of marble and secondary aluminum industries, can be found in the five continents.

3. The limestone used in the obtained cements comes from Greece, but limestone can be found in Spain with the same characteristics. Proof of this is the distribution, at national level, of different cement manufacturing industries. This makes that all the necessary material for the manufacture of low energy cements with high dicalcium silicate content, developed in this research, can be produced with materials extracted or generated in Spain, with the reduction of the carbon footprint that it supposes in the transport of raw materials.

4. It has been found that the development of a new use for the industrial waste analyzed is very important since, at present, most of it is deposited in a landfill, with the consequences for the environment. In addition, the use of this waste reduces the need for extraction of raw materials used in the cement industry (limestone, clays, marls, etc.), which will generate fewer degraded spaces.

5. Likewise, around the recovery of waste and its treatment to generate the necessary conditions for its use as raw material there is a great business opportunity that can compensate the loss of activity in the extractive industry, as a result of the lower needs of raw materials. In addition, the current facilities for the treatment of materials available to the extraction and transformation centers of raw materials can be used, within the circularity of the sector, to generate added value to these wastes or industrial sub-products.

6. It can be deduced that the operating costs of the waste generating companies will decrease as they are able to recover these products and use them, as a raw material, within the improvement of the circularity of the cement sector, also reducing the costs related to the deposition of the waste in a landfill.

7. It can be seen that, right now, a great awareness of the end of the so-called Linear Economy is developing at a global, community and national level. This model is based on the concept of extraction-manufacture-utilization-elimination, promoting the so-called Circular Economy, which is more competitive and sustainable, and aims to keep the value of products, materials and resources in the economy for as long as possible, minimizing the generation of final waste.

8. It is observed that, of the 17 types of cement blends studied in this work, the industrial by-products used have not had a negative influence on any of them. The main result to stop studying the blends has been the percentage of MgO in its composition, since it cannot exceed 5% in weight in the final cement in order not to generate problems of expansiveness. According to the results obtained, the main contribution of MgO is made by the limestone, so all the blends manufactured with the limestones called ANAYA, SANTO NICASIO 1 and SANTO NICASIO 2 have been eliminated from the final study.

9. In the manufacture of cement clinker, it is generally concluded that, although a rapid cooling method is used to obtain the polymorphic β-belite, manufacturing temperatures below 1360 ºC present a part of the composition of the polymorphic γ-belite. It is therefore essential to exceed this temperature, since the polymorphic γ-belite does not react hydraulically and, therefore, does not confer mechanical resistance characteristics on the cement.

10. Both reflected light microscopy and scanning electron microscopy studies, the theoretically calculated mineralogical phases (C_2S, C_3S, C_3A and C_4AF) are obtained for the final clinkers, as well as their evolution with temperature. It is verified that at temperatures higher than 1360 ºC larger silicate crystals with more defined edges are formed.

11. The final cement clinkers manufactured from the different formulations of industrial by-products have undergone leaching tests according to the US-EPA TCLP test. Considering the released concentrations of hazardous elements for each of them, and

according to the toxicity limits marked in the US-EPA TCLP, the results for the three clinkers are below the limits established for their classification as hazardous waste. In addition, the results compared with the limits established by EPA, WHO and EU for drinking water indicate that, in the clinkers, the limit values are exceeded in some elements, such as Cr, Al and Hg, so a reducing agent may be required to ensure that the limits established for leaching in the use of cement are not exceeded. Even so, it must be taken into account that it is most likely that, when using the final cement in the three cases, a part of the Cr, Al and Hg will be immobilized in the mineralogical phases formed during the hydration of the cement matrix.

12. An innovative cementitious material is obtained with two types of final compositions in which more than 50% by weight of industrial by-products are used. In addition, in the three final cements, the energy needs and the CO_2 emissions generated are lower than in ordinary Portland cements (OPC) since the clinkerization temperature is also lower and, in addition, a lower amount of limestone is used in the composition as it requires a lower LSF.

13. The cements manufactured exceed all the quality requirements indicated in the current regulations and studied for OPC, with the exception of mechanical resistance to compression at early ages. As expected, for cements with a high dicalcium silicate content, the initial development of the compression resistance of the manufactured specimens is reduced in comparison with the resistance established by the current regulations for OPC. After 28 days of curing, the results of mechanical resistance to compression in CEM_WST_0_T_1360_F and CEM_WST_50_T_1360_F cements can be compared with the results established by the current regulations for OPC CEM_WST I 32.5 N, while in the case of CEM_WST_100_1360_F cement these resistance levels are not reached as it has been proven that a slower hydration of its phases occurs.

14. The mechanical resistance to compression developed by the low energy cements CEM_WST_0_T_1360_F and CEM_WST_50_T_1360_F after 28 days, equivalent to those required for ordinary Portland cement CEM I 32.5 N, is a very promiser result to their use for the manufacture of construction elements that do not need these initial resistances. Some examples of this use are mentioned and are mainly civil construction: compact cement blocks, lintels, prefabricated panels and plates, shotcrete floors, chambers for sewage or electrical networks; road construction: concrete

pavements, paving stones and kerbs, drainage systems for roads, pre-stressed beams and concrete posts.

15. The three final cements, studied up to 90 days of hydration, show no signs of carbonation according to the phenolphthalein test. This result will be of special importance for the possible use of cements manufactured together with metallic elements that act as reinforcement (reinforced concrete or reinforced mortar), since the characteristics of the structural steel are preserved and its corrosion is avoided.

16. It is concluded that, in general, according to the X-ray diffraction study carried out on the hydrated cement pastes, as the healing times increase, the main hydrated phase is portlandite (CH). In the case of the hydrated phase ettringite (AFt), it appears with the first signs of hydration, although it is verified that from day 14 of hydration begins to diminish. Likewise, it is observed that in the initial ages there is a great proportion of anhydrous phases, mainly C_2S, which decreases with the times of curing.

17. According to the results of the study by means of scanning electronic microscopy, it is verified how in the first days of curing the formation of the C-S-H gel begins, which has a fibrous aspect due to its reticular growth. As the days of curing increase, an increase in larger crystals of portlandite with a laminar and hexagonal structure is observed.

18. The software called Reliqua 2.0 "A new resource for circular economy" proposed in this Thesis Dissertation, allows the control of production volumes and industrial waste management, interconnecting producers and final managers through an innovative tool. This tool can also help the competent public administrations in the control and management of waste to know the entire life cycle of the waste, from when it is produced until it is finally recovered, recycled or deposited in the landfill. Through this software, industries can know the stocks of waste and its chemical composition, as well as its geographical location, so that they can enter all this information into their supplier system in case of using waste as raw material in manufacturing processes, following the model of Circular Economy.

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

6

El trabajo desarrollado en la presente investigación ha resuelto favorablemente numerosas cuestiones de orden técnico sobre el potencial uso de mezclas de subproductos industriales como posibles materias primas en la fabricación de cemento, mejorando la circularidad de esta industria y ofreciendo un desarrollo de productos más amigables con el medioambiente. Estableciendo como punto de partida las conclusiones obtenidas en la presente Tesis Doctoral, se establecen como futuras líneas de investigación las siguientes:

1. Análisis de nuevos tipos de industrias para seleccionar subproductos que se generen en grandes cantidades y con características fisicoquímicas acordes a la fabricación de nuevos tipos de cementos.

2. Estudio de nuevas formulaciones de crudo de cemento a partir de diferentes subproductos industriales, ajustando la relación C_3S/C_2S, de forma que se mejoren las características de este, así como del posterior clínker fabricado.

3. Desarrollo de nuevos tipos de cementos a partir de subproductos industriales que mejoren las características de resistencia mecánica en los primeros días de hidratación, pero sin necesidad de aumentar las necesidades energéticas de su producción.

4. Realización de pruebas de durabilidad a más largo plazo, así como evaluación de su comportamiento frente a nuevos ensayos que puedan determinar la idoneidad de este tipo de materiales en ambientes agresivos específicos.

5. Estudio de las características del hormigón fabricado a partir de cementos de baja energía con alto contenido en silicato dicálcico para su posible uso en ingeniería civil.

6. Desarrollo de morteros y hormigones utilizando en su totalidad subproductos industriales, tanto para la fabricación del cemento como para la obtención de los áridos necesarios.

7. Estudio de la evolución de la huella de carbono y de las emisiones medioambientales generadas en la industria del cemento a partir de la utilización de subproductos industriales a mayor escala.

8. Escalado del proceso de fabricación para la obtención del material cementante en una planta piloto industrial en la que sea posible estudiar con detalle los aspectos operacionales y de control de cara a su posterior transferencia tecnológica y desarrollo comercial.

9. Desarrollo de nuevos tipos de eco-cementos basados en el estudio de sus fases teóricas, como es el caso de los cementos sulfobelíticos, a partir de subproductos industriales.

10. Ampliación en el estudio de los centros productores y gestores de residuos a través de una mejora en el software Reliqua que permita generar una mayor sinergia en los datos obtenidos para mejorar la circularidad en la gestión de residuos.

FUTURE LINES OF RESEARCH

Circularity on cement production. Valorizing industrial by-products into innovative, low energy cements.

6

The work developed in the present investigation has favorably solved numerous questions of technical order on the potential use of mixtures of industrial by-products like possible raw materials in the cement manufacture, improving the circularity of this industry and offering a development of more friendly products with the environment. Establishing as a starting point the conclusions obtained in the present Doctoral Thesis, the following future lines of research are proposed:

1. Analysis of new types of industries to select by-products that are generated in large quantities and with physicochemical characteristics according to the manufacture of new types of cements.

2. Study of new cement blends formulations from different industrial by-products, adjusting the C_3S/C_2S ratio, in order to improve the characteristics of this, as well as of the subsequent manufactured clinker.

3. Development of new types of cements from industrial by-products that will improve the mechanical resistance characteristics at the first days of hydration, but without increasing the energy needs of their production.

4. Carrying out longer-term durability tests, as well as evaluating their behaviour in the face of new tests that may determine the suitability of this type of material in specific aggressive environments.

5. Study of the characteristics of concrete made from low energy cements with high dicalcium silicate content for possible use in civil engineering.

6. Development of mortars and concretes using all industrial by-products, both for the manufacture of cement and for obtaining the necessary aggregates.

7. Study of the evolution of the carbon footprint and environmental emissions generated in the cement industry from the use of industrial by-products on a larger scale.

8. Scaling up the manufacturing process to obtain the cementitious material in an industrial pilot plant in which it would be possible to study in detail the operational and control aspects, with a view to its subsequent technological transfer and commercial development.

9. Development of new types of eco-cements based on the study of their theoretical phases, as is the case of sulfobelite cements, from industrial by-products.

10. Expansion in the study of production centers and waste management through an improvement in the Reliqua software that allows for greater synergy in the data obtained to improve the circularity in waste management.

REFERENCIAS

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

1. Naciones Unidas. Portada. Asuntos que importan. Cambio climático [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 21/12/2020. Disponible en: https://www.un.org/es/sections/issues-depth/climate-change/index.

2. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Principales elementos del Acuerdo de París [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 21/12/2020. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/naciones-unidas/elmentos-acuerdo-paris.aspx.

3. European Commision. A European Green Deal. Striving to be the first climate-neutral continent [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 21/12/2020. Disponible en: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en.

4. European Commission. Eurostat. Circular economy - Overview [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 21/12/2020. Disponible en: https://ec.europa.eu/eurostat/web/circular-economy.

5. Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Sánchez-Soto PJ, Christogerou A, Kanellopoulou DG, Angelopoulos GN. New waste-based clinkers for the preparation of low-energy cements. A step forward toward circular economy. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2020; 17: 12-21.

6. Elkhadiri I, Diouri A, Boukhari A, Puertas F, Vázquez T. Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales. Mater. Constr. 2003; 53 (270): 57-70.

7. Neville AM. Properties of concrete. 5ª edición. Essex (Reino Unido): Pearson Education Limited; 2011.

8. Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Bonet-Martínez E, Sánchez-Soto PJ. Eco-cemento sostenible con el medio ambiente como visión de futuro. En: Jordán-Vidal MM, Pardo-Fabregat F. Cuadernos de didáctica. Medio ambiente y sociedad. San Vicente (España): Editorial Club Universitario, 2017; p. 243-253.

9. Andrew RM. Global CO_2 emissions from cement production. Earth Syst. Sci. Data. 2018; 10: 195-217.

10. Popescu CD, Muntean M, Sharp JH. Industrial trial production of low energy belite cement. Cem. Concr. Compos. 2003; 25(7): 689-693.

11. Stark J, Müller A, Schrader R, Rümpler K. Existence conditions of hydraulically active belite cement. Zem.-Kalk-Gips. 1981; 34(9): 476-481.

12. Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Sánchez-Soto PJ, Christogerou A, Kanellopoulou D, Kamitsou M, Angelopoulos GN. Desarrollo preliminar y estudio térmico de diferentes tipos de clínker de ecocemento sostenible con el medio ambiente utilizando residuos industriales y piedra caliza con alto porcentaje de óxido de magnesio en su composición. En: CONAMA 2018. Madrid (España): 2018; p. 1-31.

13. Agrupación de fabricantes de cemento de España. El cemento. Historia del cemento [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 08/02/2021. Disponible en: https://www.oficemen.com/el-cemento/historia-del-cemento/.

14. Instituto español del cemento y sus aplicaciones. El cemento. Historia del cemento [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 08/02/2021. Disponible en: https://www.ieca.es/historia-del-cemento/.

15. National Geographic. Historia. El Coliseo de Roma [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 08/02/2021. Disponible en: https://historia.nationalgeographic.com.es/a/coliseo-roma_6685.

16. Rome Museum. Roma. Los Museos de Roma. Panteón de Agripa de Roma [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 08/02/2021. Disponible en: https://www.rome-museum.com/es/panteon-roma.php.

17. Gobierno de España. Ministerio de Fomento. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). Centro de Estudios Históricos de Obras Públicas y Urbanismo (CEHOPU). Hormigón armado. El material. La confluencia de varios adelantos. 1796-1844 Desarrollo de los cementos naturales e invención del cemento Portland artificial [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 08/02/2021. Disponible en: http://www.cehopu.cedex.es/hormigon/temas/C32.php?id_tema=75.

18. Gobierno de España. Ministerio de Fomento. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Centro de Estudios y Experimentación de Obras

Públicas (CEDEX). Centro de Estudios Históricos de Obras Públicas y Urbanismo (CEHOPU). Hormigón armado. El material. La confluencia de varios adelantos. 1852-1890 Expansión de la industria del cemento artificial [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 08/02/2021. Disponible en: http://www.cehopu.cedex.es/hormigon/temas/C325.php?id_tema=83.

19. Real Academia Española. Diccionario de la lengua española (2001). Cemento [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 08/02/2021. Disponible en: https://www.rae.es/drae2001/cemento.

20. AENOR. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. UNE-EN 197-1. Madrid (España): AENOR, 2011.

21. Vázquez T, Gutiérrez-Jiménez JP. (2001). XV Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO 2001. IETCC, CSIC, Madrid.

22. Calleja J. Escorias y cementos siderúrgicos. Mater. Constr. 1982; 186: 615-689.

23. Hewlett PC. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4ª edición. Oxford (Reino Unido): Butterworth-Heinemann Ltd; 2004.

24. Taylor HFW. Cement chemistry. 2ª edición. Londres (Reino Unido): Thomas Telford Ltd; 1997.

25. Mintus F, Hamel S, Krumm W. Wet process rotary cement kilns: modeling and simulation. Clean Technol. Environ. Policy. 2006; 8: 112-122.

26. Macphee DE, Lachowski EE. Cement Components and Their Phase Relations. En: Hewlett PC. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4ª edición. Oxford (Reino Unido): Butterworth-Heinemann Ltd, 2004; p. 95-129.

27. Bigaré M, Guinier A, Mazières C, Regourd M, Yannaquis N, Eysbl W, Hahn TH, Woermann E. Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solutions. J. Am. Ceram. Soc. 1967; 50(11): 609-619.

28. Qomi MJA, Ulm F-J, Pellenq RJ-M. Physical origins of thermal properties of cement paste. Phys. Rev. Appl. 2015; 3(6): 064010.

29. Odler I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. En: Hewlett PC. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4ª edición. Oxford (Reino Unido): Butterworth-Heinemann Ltd, 2004; p. 241-297.

30. Smith DK, Majumdar A, Ordway F. The crystal structure of γ-dicalcium silicate. Acta Crystallogr. 1965; 18: 787-795.

31. Moore PB. Bracelets and pinwheels: A topological-geometrical approach to the calcium orthosilicate and alkali sulfate structures. Am. Miner. 1973; 58(1-2): 32-42.

32. Goetz-Neunhoeffer F, Neubauer J. Crystal structure refinement of Na substituted C_3A by Rietveld analysis and quantification in OPC. En: Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement. Gothenburg (Suecia): Amarkai AB and Congrex, 1997; p. li056-64.

33. Takeuchi Y, Nishi F, Maki I. Crystal-structure of $Ca_{9-x/2}Na_x(Al_6O_{18})$ as a function of x. Acta Crystallogr. 1975; A31: S72-S72.

34. Smith DK. Crystallographic changes with the substitution of aluminium for iron in dicalcium ferrite. Acta Crystallogr. 1962; 15: 1146-1152.

35. Guirado FG, Galí S, Yepes SC. X-ray profile analysis of $Ca_2Fe_{2-X}Al_XO_5$ solid solutions. World Cement. 1996; 27(12): 73-76.

36. Neubauer J, Kuzel HJ, Siber R. Rietveld Quantitative XRD Analysis of Portland Cement: Part II. Quantification of Synthetic and Technical Portland Cement Clinkers. En: Proceedings of the Eighteenth Annual International Conference On Cement Microscopy. Houston (Estados Unidos): International Cement Microscopy Association, 1996; p. 100-111.

37. Collepardi M, Monosi S, Moriconi G, Corradi, M. Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum. Cem. Concr. Res. 1979; 9(4): 431-437.

38. Soroka I. Concrete in Hot Environments. Boca Ratón (Estados Unidos): CRC Press, LLC; 2019.

39. Rathossi C, Pontikes Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour. J. Eur. Ceram. Soc. 2010; 30(9): 1841-1851.

40. De Rosa B, Cultrone G. Assessment of two clayey materials from northwest Sardinia (Alghero district, Italy) with a view to their extraction and use in traditional brick production. Appl. Clay Sci. 2014; 88-89: 100-110.

41. Blanco-Álvarez F. Tecnología de Cementos, Vidrio y Cerámicas. Oviedo (España): Escuela Superior de Ingenieros de Minas. Universidad de Oviedo; 2011.

42. Gobierno de España. Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática. Agencia Estatal. Boletín Oficial del Estado. Legislación consolidada. Ley 22/1973, de 21 de julio, de Minas [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1973-1018.

43. Bucchi R. Influence de la nature et de la préparation des matières premiéres sur la réactivité des crus. En: 7th Congreso Internacional de la química del cemento. París (Francia), 1980; p. I–1/3–I–1/43.

44. Christensen NH. Burnability of cement raw mixes at 1400°C I The effect of the chemical composition. Cem. Concr. Res. 1979; 9(2): 219-228.

45. Christensen NH, Smidth & Co. FL. Burnability of cement raw mixes at 1400°C II the effect of the fineness. Cem. Concr. Res. 1979; 9(3): 285-294.

46. Kural A, Özsoy C. Identification and control of the raw material blending process in cement industry. Int. J. Adapt. Control Signal Process. 2004; 18(5): 427-442.

47. Agrupación de fabricantes de cemento de España. El cemento. El proceso de producción [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://www.oficemen.com/el-cemento/proceso-de-fabricacion/.

48. Instituto español del cemento y sus aplicaciones. El cemento. Proceso de fabricación [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://www.ieca.es/proceso-de-fabricacion/.

49. The European Cement Association. About Our Industry. The Manufacturing Process [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://cembureau.eu/about-our-industry/the-manufacturing-process/.

50. Romay-Díaz M. La valorización energética de residuos en la industria española del cemento. Cemento Hormigón. 2004; 869: 10-31.

51. García-Díaz I. Obtención de cementos eco-eficientes a partir de residuos cerámicos como materia prima alternativa. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid (España); 2010.

52. Global Cement and Concrete Association. About Cement & Concrete [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://gccassociation.org/our-story-cement-and-concrete/.

53. Agrupación de fabricantes de cemento de España. Hoja de ruta de la industria cementera española para alcanzar la neutralidad climática en 2050. Madrid (España); 2020.

54. Global Cement and Concrete Association. Concrete – the world's most widely used material – targets carbon neutral future [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://gccassociation.org/news/concrete-the-worlds-most-widely-used-material-targets-carbon-neutral-future/.

55. International Energy Agency. Tracking report. Cement [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://www.iea.org/reports/cement.

56. The European Cement Association. About Our Industry. Key Facts & Figures [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://cembureau.eu/about-our-industry/key-facts-figures/.

57. Agrupación de fabricantes de cemento de España. Hoja de ruta de la industria española del cemento para la reducción de emisiones de carbono a 2050. Madrid (España); 2017.

58. Global Cement and Concrete Association. Press release. Cement and Concrete Research Network to agree focus of projects to address sustainability and emissions challenges [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://gccassociation.org/news/cement-and-concrete-research-network-to-agree-focus-of-projects-to-address-sustainability-and-emissions-challenges/.

59. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Calidad y evaluación ambiental. Sistema Español de Inventario de Emisiones: Metodologías de estimación de emisiones. Fabricación de cemento (proceso de descarbonatación) [documento en Internet]. Fecha

de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040612-descarbonatac-fabric-cemento_tcm30-429851.pdf.

60. European Environment Agency. Annual European Union greenhouse gas inventory 1990–2018 and inventory report 2020 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 09/02/2021. Disponible en: https://www.eea.europa.eu/publications/european-union-greenhouse-gas-inventory-2020.

61. Mounanga P, Khelidj A, Bastian G. Experimental study and modelling approaches for the thermal conductivity evolution of hydrating cement paste. Adv. Cem. Res. 2004; 16(3): 95-103.

62. Ulm F-J, Coussy O. What Is a "Massive" Concrete Structure at Early Ages? Some Dimensional Arguments. J. Eng. Mech.-ASCE. 2001; 127(5): 512-523.

63. Chen JJ, Thomas JJ, Taylor HFW, Jennings HM. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. Cem. Concr. Res. 2004; 34(9): 1499-1519.

64. Bhatty JI, Reid KJ, Dollimore D, Gamlen GA, Mangabhai RJ, Rogers PF, Shah TH. The derivation of kinetic parameters in analysis of Portland cement for portlandite and carbonate by thermogravimetry. En: Earnest CM. Compositional Analysis by Thermo-gravimetry. Philadelphia (Estados Unidos): American Society for Testing and Materials, 1988; p. 204-215.

65. Feldman RF, Ramachandran VS. Microstructure of calcium hydroxide depleted portland cement paste I: Density and helium flow measurements. Cem. Concr. Res. 1982; 12(2): 179-189.

66. La Iglesia A, La Iglesia VM, Fajardo S, Gómez PP, Bastidas JM. Reaction between sodium monofluorophosphate and portlandite and impact on steel reinforcement corrosion inhibition. Constr. Build. Mater. 2012; 37: 46-50.

67. Zhang J, Li G, Ye W, Chang Y, Liu Q, Song Z. Effects of ordinary Portland cement on the early properties and hydration of calcium sulfoaluminate cement. Constr. Build. Mater. 2018; 186: 1144-1153.

68. Mehta PK, Monteiro PJM. Concrete: Microstructure, Properties and Materials. 4ª edición. Nueva York (Estados Unidos): McGraw-Hill Education; 2014.

69. Fernández-Cánovas M. Hormigón. Madrid (España): Colección Escuelas: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Madrid; 2007.

70. Zdravkov BD, Čermák JJ, Šefara M, Janků J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. Cent. Eur. J. Chem. 2007; 5: 385-395.

71. Antón-Fuentes R. Estudio microestructural de pastas de cemento expuestas a medios simulados de agresividad moderada frecuentes en ambientes rurales. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid (España); 2016.

72. Aligizaki KK. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements. 1ª edición. Londres (Reino Unido): CRC Press, LLC; 2004.

73. Agrupación de fabricantes de cemento de España. Agenda sectorial del sector cementero español. Una propuesta para la reactivación de la industria del cemento. Madrid (España); 2018.

74. Agrupación de fabricantes de cemento de España. La agrupación. Empresas asociadas [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.oficemen.com/la-agrupacion/empresas-asociadas/.

75. Gobierno de España. Ministerio de Industria, Comercio y Turismo. Secretaría General de Industria y de la Pequeña y Mediana Empresa. Estadísticas e informes. Estadística del Cemento [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://industria.gob.es/es-es/estadisticas/Paginas/Estadistica-Cemento.aspx.

76. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Calidad y evaluación ambiental. Sistema Español de Inventario de Emisiones. Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Edición 2020 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/Inventario-GEI.aspx.

77. Agrupación de fabricantes de cemento de España. Guía de seguimiento y notificación de las emisiones GEI del sector cementero español en el marco del IV periodo ETS 2021-2030. Madrid (España); 2019.

78. Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida. Cerámica para construir. Proceso de fabricación [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.hispalyt.es/es/ceramica-para-construir/proceso-de-fabricacion.

79. Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida. Dossier de Prensa Hispalyt. Datos del sector 2019. Madrid (España); 2020.

80. Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida. Cerámica para construir. El sector en España [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.hispalyt.es/es/ceramica-para-construir/el-sector-en-espana.

81. Carrillo-Beltrán R, Corpas-Iglesias FA, Terrones-Saeta JM, Bertoya-Sol M. New geopolymers from industrial by-products: Olive biomass fly ash and chamotte as raw materials. Constr. Build. Mater. 2021; 272: 121924.

82. Martínez-Martínez S, Eliche-Quesada D, Pérez-Villarejo L, Angelopoulos GN, Sánchez-Soto PJ. Valorización de chamota residual derivada de la producción de ladrillos de construcción cerámicos para el desarrollo de un nuevo tipo de clínker de cemento belítico. En: CONAMA 2016. Madrid (España): 2016; p. 1-10.

83. Gobierno de España. Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática. Agencia Estatal. Boletín Oficial del Estado. Legislación consolidada. Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2002-3285.

84. Gobierno de España. Ministerio de Fomento. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). Catálogo de residuos utilizables en construcción. Piedra ornamental. Lodos procedentes del corte y tratamiento de la piedra ornamental [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: http://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_LODOSPROCEDENTESDELCORTEYTRATAMIENTODELAPIEDRAORNAMENTALNOV2015.pdf.

85. Junta de Andalucía. Consejería de Empleo, Empresa y Comercio. Estrategia Minera de Andalucía 2020 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/planes/16/03/Estrategia_Minera_de_Andalucia_2020_0.pdf.

86. Gobierno de España. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Secretaría de Estado de Energía. Subdelegación General de Minas. Sede Electrónica del Ministerio. Minerva. Estadísticas de producción minera [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://sedeaplicaciones.minetur.gob.es/minerva/GenerarInformes.aspx.

87. Gobierno de España. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Secretaría de Estado de Energía. Energía. Minería y Explosivos. La Subdelegación General de Minas [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://energia.gob.es/mineria/Paginas/Index.aspx.

88. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Calidad y evaluación ambiental. Sistema Español de Inventario de Emisiones: Metodologías de estimación de emisiones. Procesos industriales y uso de productos (IPPU). Producción metalúrgica. Fabricación de aluminio (emisiones de proceso) [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/040301-fabric-aluminio_tcm30-502319.pdf.

89. Beneficios del uso del PAVAL para la fabricación de cementos. Guías técnicas. Madrid (España): Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones; 2014.

90. Befesa. Reciclaje de Escorias Salinas. Actividades del Grupo. Informe anual 2002 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.befesa.com/export/sites/befesa2014/resources/pdf/accionistas_e_inversores/informe_anual/2002/2002_4a.pdf.

91. Gobierno de España. Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática. Agencia Estatal. Boletín Oficial del Estado. Legislación consolidada. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados [documento

en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-13046.

92. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Calidad y evaluación ambiental. Participación pública. Información Pública del Anteproyecto de Ley de Residuos y Suelos Contaminados [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/participacion-publica/Residuos%202020%20anteproyecto%20de%20ley%20de%20residuos%20y%20suelos%20contaminados.aspx.

93. Zhijun F, Nailing Y. Putting a circular economy into practice in China. Sustain. Sci. 2007; 2: 95-101.

94. Wang H, Hashimoto S, Yue Q, Moriguchi Y, Lu Z. Decoupling Analysis of Four Selected Countries. J. Ind. Ecol. 2013; 17(4): 618-629.

95. Naustdalslid J. Circular economy in China - the environmental dimension of the harmonious society. Int. J. Sustain. Dev. World Ecol. 2014; 21(4): 303-313.

96. Winans K, Kendall A, Deng H. The history and current applications of the circular economy concept. Renew. Sust. Energ. Rev. 2017; 68 Parte 1: 825-833.

97. International Reference Centre for the Life Cycle of Products, Processes and Services. Circular Economy: A Critical Literature Review of Concepts. Montreal (Canadá); 2015.

98. Moraga G, Huysveld S, Mathieux F, Blengini GA, Alaerts L, Van Acker K, de Meester S, Dewulf J. Circular economy indicators: What do they measure? Resour. Conserv. Recycl. 2019; 146: 452-461.

99. Geng Y, Sarkis J, Ulgiati S, Zhang P. Measuring China's Circular Economy. Science. 2013; 339(6127): 1526-1527.

100. Comisión Europea. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Hoja de ruta hacia una Europa eficiente en el uso de los recursos. COM (2011) 571 final [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en:

https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011DC0571&from=EN.

101. Comisión de las Comunidades Europeas. Informe de la Comisión al Consejo y al Parlamento Europeo sobre la aplicación de la legislación comunitaria durante el período comprendido entre 1998 y 2000. Comisión Europea. COM (2003) 250 final/3 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52003DC0250&from=EN.

102. Kalmykova Y, Sadagopan M, Rosado L. Circular economy - From review of theories and practices to development of implementation tools. Resour. Conserv. Recycl. 2018; 135: 190-201.

103. Gobierno de España. Vicepresidencia segunda del Gobierno. Ministerio de Derechos Sociales y Agenda 2030. Objetivos de desarrollo sostenibles [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.agenda2030.gob.es/objetivos/home.htm.

104. Naciones Unidas. Departamento de Asuntos Económicos y Sociales. Noticas. ONU aprueba hoy los Objetivos de Desarrollo Sostenible [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.un.org/development/desa/es/news/sustainable/un-adopts-new-global-goals.html.

105. Naciones Unidas. Objetivos de Desarrollo Sostenible [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/#:~:text=El%2025%20de%20septiembre%20de,en%20los%20pr%C3%B3ximos%2015%20a%C3%B1os.

106. Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático. Calentamiento global de 1,5 ºC. Ginebra (Suiza); 2019.

107. Pellicer L, De Miguel B. (2020) La UE pacta elevar del 40% al 55% la reducción de emisiones en 2030. El País [online]. Fecha de última consulta: 21/12/2020. Disponible en: https://elpais.com/clima-y-medio-ambiente/2020-12-11/la-ue-pacta-elevar-del-40-al-55-la-reduccion-de-emisiones-en-

2030.html#:~:text=%E2%80%9CLos%20europeos%20nos%20comprometemos%20a,menos%20un%2055%25%20para%202030.&text=Hemos%20decidido%20reducir%20nuestras%20emisiones,del%20Consejo%20Europeo%2C%20Charles%20Michel.

108. Parlamento Europeo. Noticias. Sala de prensa. Ley Europea del Clima: una reducción del 60% de las emisiones para 2030 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.europarl.europa.eu/news/es/press-room/20201002IPR88431/ley-europea-del-clima-una-reduccion-del-60-de-las-emisiones-para-2030#:~:text=A%20ra%C3%ADz%20de%20la%20Decisi%C3%B3n,emisiones%20en%20un%20requisito%20legal.&text=El%2028%20de%20noviembre%20de%202019%2C%20declar%C3%B3%20la%20emergencia%20clim%C3%A1tica.

109. Comisión Europea. Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establece el marco para lograr la neutralidad climática y se modifica el Reglamento (UE) 2018/1999 («Ley del Clima Europea»). COM/2020/80 final [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020PC0080&from=ES.

110. Comisión Europea. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Cerrar el círculo: un plan de acción de la UE para la economía circular. COM (2015) 614 final [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:8a8ef5e8-99a0-11e5-b3b7-01aa75ed71a1.0011.02/DOC_1&format=PDF.

111. Comisión Europea. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Nuevo Plan de acción para la economía circular por una Europa más limpia y más competitiva. COM (2020) 98 final [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0018.02/DOC_1&format=PDF.

112. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. España Circular 2030. Estrategia Española de Economía Circular [documento en Internet]. Fecha de última consulta:

10/02/2021. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/espanacircular2030_def1_tcm30-509532.PDF.

113. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Calidad y evaluación ambiental. Economía circular. Estrategia Española de Economía Circular [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/estrategia/.

114. Agrupación de fabricantes de cemento de España. Sostenibilidad. Economía Circular [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.oficemen.com/sostenibilidad/economia-circular/.

115. Gobierno de España. Vicepresidencia cuarta del Gobierno. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Calidad y evaluación ambiental. Economía circular. Pacto por una Economía Circular [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/pacto/.

116. Global Cement and Concrete Association [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 10/02/2021. Disponible en: https://gccassociation.org/.

117. Sharp JH, Lawrence CD, Yang R. Calcium sulfoaluminate cements-low-energy cements, special cements or what? Adv. Cem. Res. 1999; 11(1): 3-13.

118. Young JF, Afridi MUK. Innovative Cements. En: Bhatty JI, Miller FM, Boahn RP. Innovations in Portland Cement Manufacturing. Skokie (Estados Unidos): Portland Cement Association, 2004.

119. Goñi-Elizalde S, Guerrero Bustos A, Lorenzo García MP. Cementos Belíticos: caracterización de los productos de hidratación por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X. Cemento y Hormigón. 2008; 917: 4-15.

120. Gygi H. Thermodynamics of the cement kiln. En: Proceedings of the 3rd International Symposium on the Chemistry of Cement. Londres (Reino Unido): Cement and Concrete Association, 1952.

121. Barrett J. The roles of carbon dioxide and water vapour in warming and cooling the earth's troposphere. Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr. 1995; 51(3): 415-417.

122. Puertas F. Innovación y desarrollo en cementos. En: Curso de Estudios Mayores de la Construcción, Seminario 10, Estudios avanzados sobre cementos, morteros y hormigones. Madrid (España): Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. IETcc – CSIC, 2007; p. 1-17.

123. Lawrence CD. The production of low-energy cements. En: Hewlett PC. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4ª edición. Oxford (Reino Unido): Butterworth-Heinemann Ltd, 2004; p. 421-470.

124. Gartner E. Industrially interesting approaches to "low-CO_2" cements. Cem. Concr. Res. 2004; 34(9): 1489-1498.

125. Quillin K. Performance of belite-sulfoaluminate cements. Cem. Concr. Res. 2001; 31(9): 1341-1349.

126. Ludwig U, Pohlmann R. Investigation on the production of low lime Portland cements. En: Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro (Brasil): Abla Grafica e Editora, 1986; p. 363-371.

127. Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Sánchez-Soto PJ, Eliche-Quesada D. Eco-cement clinker design valorizing wastes from different industries. En: Rodero-Serrano A, Jiménez-Romero JR, Fernández Rodríguez JM, Fernández Ledesma E. New Trends in Green Construction. Córdoba (España): UCOPress, 2020; p. 137-138.

128. Arjunan P, Silsbee MR, Roy DM. Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products. Cem. Concr. Res. 1999; 29(8): 1305-1311.

129. Nagaoka S, Mizukoshi M, Kuroda T. Property of Concrete Using Belite-Rich Cement and Ternary Blended Cement. J. Soc. Mater. Sci. 1994; 43(491): 936-942.

130. Takuma Y, Shirasaka T, Kanaya M, Kobayashi K, Uchida S. Effect of Reducing the Emissions of CO_2 and the Characters of Clinker in the System C_2S-C_4A_3S-C_4AF-CS. J. Soc. Mater. Sci. 1994; 102(1192): 1115-1121.

131. Maki I, Fukuda K, Imura T, Yoshida H, Ito S. Formation of belite clusters from quartz grains in portland cement clinker. Cem. Concr. Res. 1995; 25(4): 835-840.

132. Chatterjee AK. High belite cements-Present status and future technological options: Part I. Cem. Concr. Res. 1996; 26(8): 1213-1225.

133. Takahashi T, Yamamoto M, Ioku K, Goto S. Relationship between compressive strength and pore structure of hardened cement pastes. Adv. Cem. Res. 1997; 9(33): 25-30.

134. Fukuda K, Ito S, Taguchi H. Thermoelasticity of belite in Portland cement clinker. Cem. Concr. Res. 1998; 28(8): 1141-1145.

135. Kurdowski W, George C, Sorrentino F. Special cements. En: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement. Nueva Delhi (India): NCB, 1992; p. 51.

136. Gómez de la Torre A, Martín Sedeño MC, León Reina L, J.M. Cuberos A, Álvarez Pinazo G, García Aranda MA, M. Ordónez L, Gateshki M. Hidratación de cementos de sulfoaluminato de calcio. Cemento Hormigón. 2011; 942: 10-22.

137. Niesel K. The importance of the alpha'l - alpha'h transition in the polymorphism of dicalcium silicate. Silic. Ind. 1972; 37(5): 136-138.

138. Ghosh SN, Rao PB, Paul AK, Raina K. The chemistry of dicalcium silicate mineral. J. Mater. Sci. 1979; 14: 1154-1566.

139. Stark J, Müller A. Sobre el cemento de belita activo. Parte 2: Influencia del régimen de enfriamiento sobre la resistencia del cemento. Silikattechnik. 1980; 2: 50-52.

140. Karkhanis SV, Page CH, Rishi BKG, Parameswaran PS, Chatterjee AK. En: 2nd International Symposium on Cement and Concrete. Beijing (China), 1989; p. 377.

141. Butt YM, Timashev VV, Malozohn LI. En: Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Tokio (Japón), 1968; p. 340.

142. Zhang L, Su M, Wang Y. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China. Adv. Cem. Res. 1999; 11(1): 15-21.

143. Glasser FP, Zhang L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminato-belite compositions. Cem. Concr. Res. 2001; 31(12): 1881-1886.

144. Zhang L, Glasser FP. Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h. Adv. Cem. Res. 2002; 14(4): 141-155.

145. Uchikawa H. Management strategy in cement technology for the next century: Part 3. World Cem. 1994; 47.

146. Fei S, Zhenglei Y, Fengling Y, Yunfei L, Yinong L. Stratlingite and calcium hemicarboaluminate hydrate in belite-calcium sulphoaluminate cement. Ceramics-Silikáty. 2014; 58(4): 269-274.

147. García-Maté M, Santacruz I, Gómez de la Torre A, León-Reina L, García Aranda MA. Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes. Cem. Concr. Compos. 2012; 34(5): 684-691.

148. Zhou Q, Milestone NB, Hayes M. An alternative to Portland Cement for waste encapsulation-The calcium sulfoaluminate cement system. J. Hazard. Mater. 2006; 136(1): 120-129.

149. Qingyong Wu HS, Yu Z, Ma J, Shen X. Properties of eco-friendly coral sand powder – Calcium sulfoaluminate cement binary system. Constr. Build. Mater. 2020; 263: 120181.

150. Iacobescu RI, Koumpouri D, Pontikes Y, Saban R, Angelopoulos GN. Utilization of EAF metallurgical slag in “green” belite cement. U.P.B. Sci. Bull., Series B: Chem. Mater. Sci. 2011; 73: 187-194.

151. Iacobescu RI, Koumpouri D, Pontikes Y, Saban R, Angelopoulos GN. Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. J. Hazard. Mater. 2011; 196: 287-294.

152. Iacobescu RI, Koumpouri D, Pontikes Y, Angelopoulos GN. Hydraulic and leaching behaviour of belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. Ceramics – Silikáty. 2013; 57(2): 126-132.

153. Seo J, Kim S, Park S, Yoon HN, Lee HK. Carbonation of calcium sulfoaluminate cement blended with blast furnace slag. Cem. Concr. Compos. 2021; 118: 103918.

154. Yoon HN, Seo J, Kim S, Lee HK, Park S. Hydration of calcium sulfoaluminate cement blended with blast-furnace slag. Constr. Build. Mater. 2021; 268: 121214.

155. Liu Y, Zhang Z, Hou G, Yan P. Preparation of sustainable and green cement-based composite binders with high-volume steel slag powder and ultrafine blast furnace slag powder. J. Clean Prod. 2021; 289: 125133.

156. Roy DM, Idorn GM. Hydration structure and properties of blast furnance slag cements. ACI J Tech Pap. 1982; 79: 444-457.

157. Reddy AS, Pradhan RK, Chandra S. Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. Int. J. Miner. Process. 2006; 79(2): 98-105.

158. Ferreira-Neto JB, Fredericci C, Faria JOG, Chotoli FF, Ribeiro TR, Malynowskyj A, Silva ANL, Quarcioni VA, Lotto AA. Modification of BOF Slag for Cement Manufacturing. En: Reddy RG, Chaubal P, Pistorius PC, Pal U. Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016. Berlín (Alemania): Springer, Cham, 2016; p. 847-854.

159. Pontikes Y, Angelopoulos GN. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. Resour. Conserv. Recycl. 2013; 73: 53-63.

160. Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Garzón-Garzón E, Sánchez-Soto PJ. Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos. En: CONAMA 2014. Madrid (España): 2014; p. 1-31.

161. Duvallet T, Rathbone R, Henke K, Jewell R. Low-energy, low CO_2-emitting cements produced from coal combustion by-products and red mud. En: World of coal ash (WOCA) conference. Lexington (Estados Unidos), 2009.

162. Anirudh M, Rekha KS, Venkatesh C, Nerella R. Characterization of red mud based cement mortar; mechanical and microstructure studies. Mater. Today. 2021; In Press.

163. Garanayak L. Strength effect of alkali activated red mud slag cement in ambient condition. Mater. Today. 2021; In Press.

164. Ewais EMM, Khalil NM, Amin MS, Ahmed YMZ, Barakat MA. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement. Ceram. Int. 2009; 35(8): 3381-3388.

165. Da Y, He T, Shi C, Lin Y. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. Constr. Build. Mater. 2021; 268: 121216.

166. Ince C, Derogar S, Gurkaya K, Ball RJ. Properties, durability and cost efficiency of cement and hydrated lime mortars reusing copper mine tailings of Lefke-Xeros in Cyprus. Constr. Build. Mater. 2021; 268: 121070.

167. Ikeda K. A new type of pozzolanic cement utilizing red mud and fly ash. En: Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro (Brasil): Abla Grafica e Editora, 1986; p. 389-394.

168. Canbek O, Shakouri S, Erdoğan ST. Laboratory production of calcium sulfoaluminate cements with high industrial waste content. Cem. Concr. Compos. 2020; 106: 103475.

169. Marsh BK, Day RL. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. Cem. Concr. Res. 1988; 18(2): 301-310.

170. Torres-Castellanos N, Torres-Agredo J. Uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolánica – revisión. Ing. Investig. 2010; 30(2): 35-42.

171. Izquierdo S, Diaz J, Mejía R, Torres J. Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura. Rev. ing. constr. 2013; 28(2): 141-154.

172. Wang J, Ma B, Tan H, Du C, Chu Z, Luo Z, Wang P. Hydration and mechanical properties of cement-marble powder system incorporating triisopropanolamine. Constr. Build. Mater. 2021; 266 Part B: 121068.

173. Kumar V, Singla S, Garg R. Strength and microstructure correlation of binary cement blends in presence of waste marble powder. Mater. Today. 2021; In Press.

174. Benjeddou O, Alyousef R, Mohammadhosseini H, Soussi C, Khadimallah MA, Alabduljabbar H, Md Tahir M. Utilisation of waste marble powder as low-cost cementing materials in the production of mortar. J. Build. Eng. 2020; 32: 101642.

175. Aydin E, Arel HS. High-volume marble substitution in cement-paste: Towards a better sustainability. J. Clean Prod. 2019; 237: 117801.

176. El-Alfi EA, Gado RA. Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste. Constr. Build. Mater. 2016; 113: 764-772.

177. Wu S, Yao X, Ren C, Yao Y, Wang W. Recycling phosphogypsum as a sole calcium oxide source in calcium sulfoaluminate cement and its environmental effects. J. Environ. Manage. 2020; 271: 110986.

178. Shen Y, Qian J, Chai J, Fan Y. Calcium sulphoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties. Cem. Concr. Compos. 2014; 48: 67-74.

179. Rosales J, Pérez SM, Cabrera M, Gázquez MJ, Bolivar JP, de Brito J, Agrela F. Treated phosphogypsum as an alternative set regulator and mineral addition in cement production. J. Clean Prod. 2020; 244: 118752.

180. Huang Y, Qian J, Kang X, Yu J, Fan Y, Dang Y, Zhang W, Wang S. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P_2O_5 and F on the clinker formation and cement performances. Constr. Build. Mater. 2019; 203: 432-442.

181. Haque MA, Chen B, Liu Y, Shah SFA, Ahmad MR. Improvement of physico-mechanical and microstructural properties of magnesium phosphate cement composites comprising with Phosphogypsum. J. Clean Prod. 2020; 261: 121268.

182. Wu K, Shi H, Guo X. Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production. Waste Manage. 2011; 31(9-10): 2001-2008.

183. Wang K-S, Lin K-L, Huang Z-Q. Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement. Cem. Concr. Res. 2001; 31(1): 97-103.

184. Wu K, Shi H, Schutter GD, Guo X, Ye G. Preparation of alinite cement from municipal solid waste incineration fly ash. Cem. Concr. Compos. 2012; 34(3): 322-327.

185. Ashraf MS, Ghouleh Z, Shao Y. Production of eco-cement exclusively from municipal solid waste incineration residues. Resour. Conserv. Recycl. 2019; 149: 332-342.

186. Gobierno de España. Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda Urbana. Instituto Geográfico Nacional. Centro Nacional de Información Geográfica. Atlas Nacional de España. Estructura temática. Medio natural. Estructura terrestre y formas de relieve. Geología. Mapa de grandes regiones geológicas de la península ibérica y baleares. 2004 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: http://centrodedescargas.cnig.es/CentroDescargas/busquedaRedirigida.do?ruta=PUBLICACION_CNIG_DATOS_VARIOS/aneTematico/Espana_Grandes-regiones-geologicas-de-la-peninsula-iberica-y-baleares_2004_mapa_13966_spa.pdf.

187. Gobierno de España. Ministerio de Ciencia e Innovación. Instituto Geológico y Minero de España. Cartografía geológica. MAGNA 50k (2ª Serie). Hoja 886 (BEAS DE SEGURA). Memoria asociada al mapa de la hoja 886 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: http://info.igme.es/cartografiadigital/datos/magna50/memorias/MMagna0886.pdf.

188. Junta de Andalucía. Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades. Portal Andaluz de la Minería. Registro Minero de Andalucía [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://ws050.juntadeandalucia.es/portalandaluzdelamineria/ConsultaRMA.

189. Gobierno de España. Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática. Agencia Estatal. Boletín Oficial del Estado. Legislación consolidada. Real Decreto 130/2017, de 24 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento de Explosivos [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2017-2313.

190. MAXAM. Soluciones de Voladura. Productos [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.maxamcorp.com/es/blasting-solutions/products/products-list.

191. Gobierno de España. Ministerio de Ciencia e Innovación. Instituto Geológico y Minero de España. Cartografía geológica. MAGNA 50k (2ª Serie). Hoja 946

(MARTOS). Memoria asociada al mapa de la hoja 946 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: http://info.igme.es/cartografiadigital/datos/magna50/memorias/MMagna0946.pdf.

192. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. Visor de servicios OGC de la Red de información ambiental de Andalucía [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://laboratorioredIam.cica.es/VisorGenerico/.

193. TITAN GREECE. About us [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.titan.gr/en/about-us.

194. Gobierno de España. Ministerio de Ciencia e Innovación. Instituto Geológico y Minero de España. Área de Sistemas de Información Geocientífica. Catalogo Cartoteca IGME. Europa. Mapa geológico 1:1.500.000. Carte géologique internationale de l'Europe. Feuille 39 (D VI) [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: http://info.igme.es/carto/presentacion.asp?Id=18585.

195. Gobierno de España. Ministerio de Ciencia e Innovación. Instituto Geológico y Minero de España. Cartografía geológica. MAGNA 50k (2ª Serie). Hoja 905 (LINARES). Memoria asociada al mapa de la hoja 905 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: http://info.igme.es/cartografiadigital/datos/magna50/memorias/MMagna0905.pdf.

196. Gobierno de España. Ministerio de Ciencia e Innovación. Instituto Geológico y Minero de España. Cartografía geológica. MAGNA 50k (2ª Serie). Hoja 911 (CEHEGÍN). Memoria asociada al mapa de la hoja 911 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: http://info.igme.es/cartografiadigital/datos/magna50/memorias/MMagna0911.pdf.

197. Sigüenza-Amichis F. La extracción del mármol en las canteras de Macael. En: Carretero-Gómez A. El sector industrial en la Economía de Almería. Terceras Jornadas sobre economía de Almería, Almería noviembre de 1997. Almería (España): Instituto de Estudios Almerienses, 2000; p. 23-32.

198. Befesa. ¿Quiénes somos? [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.befesaaluminium.com/web/es/quienes-somos/.

199. Retsch. Productos. Molienda. Molinos de bolas. Molino planetario de bolas PM 100 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-de-bolas/molinos-planetarios-bolas-pm-100/funcionamiento-caracteristicas/.

200. ABENDROTH BOLIVIA. AISATEC. Producto. Molino de discos vibratorios RS 200 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 01/06/2020. Disponible en: http://abendrothbolivia.com/aisatec/producto/molino-de-discos-vibratorio-rs-200/.

201. Morales-Güeto J. Tecnología de los materiales cerámicos. Madrid (España): Diaz de Santos; 2005.

202. ORTOALRESA. Productos. Otros productos de laboratorio. Tamizadoras y tamices [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://ortoalresa.com/wp-content/files/pdf/esp/tamizadora.pdf.

203. Fernández-Paris JM. Dosificación de crudos de cemento portland mediante el módulo de cal. Mater. Constr. 1967; 125: 611-670.

204. Bogue RH. Calculation of the compounds in Portland cement. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1929; 1(4): 192-197.

205. Tobón JI, López F. Replanteamiento de las ecuaciones de Bogue en el cálculo mineralógico del clínker para una cementera colombiana. Dyna. 2007; 74(153): 53-60.

206. Iacobescu RI, Pontikes Y, Koumpouri D, Angelopoulos GN. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. Cem. Concr. Compos. 2013; 44: 1-8.

207. Höganäs Borgestad. Products. Basic bricks [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.hoganasborgestad.com/products/basic-bricks/.

208. Labahn O, Kohlhaas B. Prontuario del cemento. 5ª edición española. Barcelona (España): Editores técnicos asociados, S.A.; 1985.

209. Lee S-H, Kim K, Mabudo, Song M-S. Physical and Chemical Properties of Cement Mortar with Gamma-C_2S. J. Korean Ceram. Soc. 2016; 53(2): 194-199.

210. Vangelatos I, Angelopoulos GN, Boufounos D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. J. Hazard. Mater. 2009; 168(1): 473-478.

211. National Institute of Standards and Technology. Quantitative Imaging of Clinker and Cement Microstructure. Technical Note (NIST TN) - 1877. Gaithersburg (Estados Unidos): NIST, 2015.

212. Puertas F, Torres-Carrasco M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. Cem. Concr. Res. 2014; 57: 95-104.

213. Torres-Carrasco M, Puertas F. Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterisation. J. Clean Prod. 2015; 90: 397-408.

214. ALCOHOLES DEL SUR, S.A. Ficha de datos de seguridad del producto 106-ACETONA PURISS. Versión 31. Fecha de revisión 04/12/2012.

215. AENOR. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias. UNE-EN 196-1. Madrid (España): AENOR, 2018.

216. International Organization for Standardization. Cement-Test methods-Determination of strength. ISO 679. Ginebra (Suiza): ISO, 2009.

217. Universidad de Granada. Centro de Instrumentación Científica. Servicios y unidades. Servicio de análisis y determinación de estructuras. Fluorescencia de rayos X (XRF) [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://cic.ugr.es/servicios-y-unidades/ficha.php?codServicio=1&unidad=7.

218. Malvern Panalytical. Productos. By Product range. Zetium [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/zetium.

219. Universidad de Jaén. Servicios. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI). Recursos. DX03-Difractómetro de rayos X polvo 2 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/dx03-difractometro-de-rayos-x-polvo-2.

220. Malvern Panalytical. Productos. By Product range. Empyrean [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en:

https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/empyrean-range/empyrean.

221. American Society of Testing Materials. Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology. ASTM E473-18. West Conshohocken (Estados Unidos): ASTM International, 2018.

222. NETZSCH. Productos & Soluciones. Termogravimetría Simultánea – Calorimetría de Barrido Diferencial. STA 449 F3 Jupiter [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/productos-soluciones/termogravimetria-simultanea-calorimetria-de-barrido-diferencial/sta-449-f3-jupiter/.

223. Smith WF. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 2ª edición. Nueva York (Estados Unidos): McGraw-Hill; 1994.

224. Universidad de Jaén. Servicios. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI). Recursos. ME03-Microscopio electrónico de barrido 2 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/me03-microscopio-electronico-de-barrido-2.

225. Ausili A, Sánchez M, Gómez-Fernández JC. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. Biomedical Spectroscopy and Imaging. 2015; 4(2): 159-170.

226. Universidad de Jaén. Servicios. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI). Recursos. DI03-Espectrómetro FTIR [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/di03-espectrometro-ftir.

227. AENOR. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol. UNE 80243. Madrid (España): AENOR, 2014.

228. AENOR. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación de la humedad. 80220. Madrid (España): AENOR, 2012.

229. AENOR. Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la densidad real. UNE 80103. Madrid (España): AENOR, 2013.

230. AENOR. Métodos de ensayo de cementos. Parte 6: Determinación de la finura. UNE-EN 196-6. Madrid (España): AENOR, 2019.

231. International Organization for Standardization. Laboratory glassware -- Borosilicate glass tubing. ISO 4803. Ginebra (Suiza): ISO, 1978.

232. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Toxicity Characteristic Leaching Procedure. SW-846 Test Method 1311. Washington D. C. (Estados Unidos): EPA, 1992.

233. Universidad de Jaén. Servicios. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI). Recursos. AQ06-Espectrómetro ICP-masas 2 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 11/02/2021. Disponible en: https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/aq06-espectrometro-icp-masas-2.

234. AENOR. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. UNE-EN 196-3. Madrid (España): AENOR, 2017.

235. AENOR. Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la profundidad de carbonatación en un hormigón endurecido por el método de la fenolftaleína. UNE-EN 14630. Madrid (España): AENOR, 2007.

236. AENOR. Materiales de construcción. Determinación de la resistencia térmica por el método de la placa caliente guardada y el método del medidor del flujo de calor. Productos secos y húmedos de baja y media resistencia térmica. UNE-EN 12664. Madrid (España): AENOR, 2002.

237. Deer WA, Howie RA, Zussman J. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 3ª edición. Twickenham (Reino Unido): The Mineralogical Society of Great Britain & Ireland; 2013.

238. Winkler HGF. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Nueva York (Estados Unidos): Springer; 1976.

239. Zhang M, Wang L, Hirai S, Redfern SAT, Salje EKH. Dehydroxylation and CO_2 incorporation in annealed mica (sericite): An infrared spectroscopic study. Am. Miner. 2005; 90(1): 173-180.

240. Mollfulleda-Borrell J. Minerales. Descripción y clasificación. Barcelona (España): Ediciones Omega; 1996.

241. Harikishore D, Reddy K, Lee S, Kim J. A Review on Emerging Applications of Natural Sericite and its Composites. World Appl. Sci. J. 2013; 27(11): 1514-1523.

242. Dondi M, Raimondo M, Zanelli C. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. Appl. Clay Sci. 2014; 96: 91-109.

243. González-Miranda FM, Garzón E, Reca J, Pérez-Villarejo L, Martínez-Martínez S, Sánchez-Soto PJ. Thermal behaviour of sericite clays as precursors of mullite materials. J. Therm. Anal. Calorim. 2018; 132(2): 967-977.

244. Criado JM, Trillo JM. Influencia de la dilución de la muestra en los diagramas de ATD de reacciones reversibles e irreversibles de descomposición térmica de sólidos. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 1975; 14(6): 513-516.

245. Formosa J, Chimenos JM, Lacasta AM, Haurie L, Rosell JR. Novel fire-protecting mortars formulated with magnesium by-products. Cem. Concr. Res. 2011; 41(2): 191-196.

246. Formosa J, Chimenos JM, Lacasta AM, Haurie L. Thermal study of low-grade magnesium hydroxide used as fire retardant and in passive fire protection. Thermochim. Acta. 2011; 515(1-2): 43-50.

247. Valverde JM, Sánchez-Jiménez PE, Pérez-Maqueda LA. Limestone Calcination Nearby Equilibrium: Kinetics, CaO Crystal Structure, Sintering and Reactivity. J. Phys. Chem. C. 2015; 119(4): 1623-1641.

248. Durán-Martín JD, Sánchez-Jimenez PE, Valverde JM, Perejón A, Arcenegui-Troya J, García-Triñanes P, Pérez-Maqueda LA. Role of particle size on the multicycle calcium looping activity of limestone for thermochemical energy storage. J. Adv. Res. 2020; 22: 67-76.

249. Popescu MA, Isopescu R, Matei C, Fagarasan G, Plesu V. Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines. Adv. Powder Technol. 2014; 25(2): 500-507.

250. Halikia I, Zoumpoulakis L, Christodoulou E, Prattis D. Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. Eur. J. Min. Process. Env. Protect. 2001; 1(2): 89-102.

251. Yue L, Shui M, Xu Z. The decomposition kinetics of nanocrystalline calcite. Thermochim. Acta. 1999; 335(1-2): 121-126.

252. Allibert M, Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEH). Slag Atlas. 2ª edición. Dusseldorf (Alemania): Verlag Stahleisen GmbH; 2008.

253. González-García S. Análisis mineralógico de arcillas de suelos andaluces. I. Tierras rojas. Anales de edafología y agrobiología. 1960; 1: 191-212.

254. Dweck J. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. J. Therm. Anal. Calorim. 2008; 92: 129-135.

255. Arsenović M, Pezo L, Mančić L, Radojević Z. Thermal and mineralogical characterization of loess heavy clays for potential use in brick industry. Thermochim. Acta. 2014; 580: 38-45.

256. Jordán R, Faria T, Rodríguez G, Díaz GC, Zayas ME. Study of the thermal transformations in the elaboration of a soda-lime glass for containers with cuban natural zeolite. Ingeniería y ciencia. 2007; 3(6): 91-105.

257. López-Delgado A, Medina J, Alonso P, Tayibi H, Pérez C, López FA. Estudio del comportamiento térmico del polvo de aluminio estabilizado con el yeso. Rev. Metal. Madrid. 2005; Vol Extr.: 330-334.

258. López-Delgado A, Fillali L, Jiménez JA, López-Andrés S. Synthesis of α-alumina from a less common raw material. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012; 64: 162-169.

259. Jiménez JA, Padilla I, López-Delgado A, Fillali L, López-Andrés S. Characterization of the aluminas formed during the thermal decomposition of boehmite by the Rietveld refinement method. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2015; 12(S2): E178-E186.

260. Ould Chamekh ML, Taibi M, Aride J, Boukhari A. Caracterización fisicoquímica del yeso natural de Mauritania. Mater. Constr. 1998; 48(250): 61-65.

261. Ruiz de Cauka A. La determinación del contenido en yeso hemihidratado y dihidratado en los cementos por análisis térmico. Mater. Constr. 1973; 23(152): 614-633.

262. Stanienda-Pilecki KJ. The Importance of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy in the Identification of Carbonate Phases Differentiated in Magnesium Content. Spectroscopy. 2019; 34(6): 32-42.

263. Ji J, Ge Y, Balsam W, Damuth JE, Chen J. Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. Mar. Geol. 2009; 258(1-4): 60-68.

264. Farmer VC. Infrared spectra of minerals. En: Farmer VC. Mineralogical Society Monograph No. 4. Londres (Reino Unido): Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1974.

265. Santos FD, Da Conceição LRV, Ceron A, De Castro HF. Chamotte clay as potential low cost adsorbent to be used in the palm kernel biodiesel purification. Appl. Clay Sci. 2017; 149: 41-50.

266. Aroke UO, El-Nafaty UA. XRF, XRD and FTIR properties and characterization of HDTMA-Br surface modified organo-kaolinite clay. Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng. 2014; 4(4): 817-825.

267. Nayak PS, Singh BK. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. Bull. Mater. Sci. 2007; 30(3): 235-238.

268. Ritz M, Vaculíková L, Plevová E. Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals. Acta Geodyn. Geomater. 2011; 8(1): 47-58.

269. Yeşilbaş M. Thin Water and Ice Films on Minerals: A Molecular Level Study. Umea (Suecia): Umea University; 2018.

270. Rezende JCT, Ramos VHS, Oliveira HA, Oliveira RMPB, Jesus E. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Clay from Calumbi Geological Formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. Mater. Sci. Forum. 2018; 912: 1-6.

271. Galván-Ruiz M, Velázquez-Castillo R. Lime, an Ancient Material as a Renewed Option for Construction. Ingeniería Investigación y Tecnología. 2011; 12(1): 93-102.

272. Dikmen S, Gunay A, Ersoy B, Erol I. Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of acid red 88 adsorption onto montmorillonitic clay. Environ. Eng. Manag. J. 2015; 14(5): 1097-1110.

273. Adazabra AN, Viruthagiri G, Shanmugam N. Infrared analysis of clay bricks incorporated with spent shea waste from the shea butter industry. J. Environ. Manage. 2017; 191: 66-74.

274. Sedmale G, Randers M, Rundans M, Segliņš V. Application of differently treated illite and illite clay samples for the development of ceramics. Appl. Clay Sci. 2017; 146: 397-403.

275. Rodriguez-Blanco JD, Shaw S, Benning LG. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, *via*vaterite. Nanoscale. 2011; 3(1): 265-271.

276. Al Dabbas M, Eisa MY, Kadhim WH. Estimation of Gypsum- Calcite Percentages Using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), in Alexandria Gypsiferous Soil -Iraq. Iraqi J. Sci. 2014; 55(4B): 1916-1926.

277. La Russa MF, Ruffolo SA, Barone G, Crisci GM, Mazzoleni P, Pezzino A. The Use of FTIR and Micro-FTIR Spectroscopy: An Example of Application to Cultural Heritage. Int. J. Spectrosc. 2009; 2009: 1-5.

278. Pérez-Villarejo L, Takabait F, Mahtout L, Carrasco-Hurtado B, Eliche-Quesada D, Sánchez-Soto PJ. Synthesis of vaterite $CaCO_3$ as submicron and nanosized particles using inorganic precursors and sucrose in aqueous medium. Ceram. Int. 2018; 44(5): 5291-5296.

279. Djebaili K, Mekhalif Z, Boumaza A, Djelloul A. XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al_2O_3 scales grown on PM2000 alloy. J. Spectrosc. 2015; 2015(12): 1-16.

280. Liu Y, Wang A, Freeman JJ. Raman, MIR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates: gypsum, bassanite, and anhydrite. En: 40th Lunar and Planetary Science Conference. Texas (Estados Unidos); 2009.

281. Kamel NA, Abou-Aiaad TH, Iskander BA, Khalil SKH, Mansour SH, Abd-El-Messieh SL, Abd-El-Nour KN. Biophysical studies on bone cement composites based on polyester fumarate. J. Appl. Polym. Sci. 2010; 116(2): 876-885.

282. Castañón AM, García-Granda S, Guerrero-Bustos AM, Gómez-Fernández F. Estudio de las fases mineralógicas del clínker en una cementera española, utilizando el método de Rietveld. Dyna. 2012; 173: 41-47.

283. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry. Dordrecht (Holanda): Springer Dordrecht Heidelberg New York London; 2014.

284. Wang G, Wang H, Zhang N. In situ high temperature X-ray diffraction study of illite. Appl. Clay Sci. 2017; 146: 254-263.

285. Sánchez-Soto PJ, Ruiz-Conde A, Bono R, Raigón M, Garzón E. Thermal evolution of a slate. J. Therm. Anal. Calorim. 2007; 90: 133-141.

286. Mahmoudi S, Srasra E, Zargouni F. Composition and Ceramic Properties of Carbonate-Bearing: Illitic Clays from North-Eastern Tunisia. Arab. J. Sci. Eng. 2014; 39: 5729-5737.

287. Nandi VS, Raupp-Pereira F, Montedo ORK, Oliveira APN. The use of ceramic sludge and recycled glass to obtain engobes for manufacturing ceramic tiles. J. Clean Prod. 2015; 86: 461-470.

288. Boussen S, Sghaier D, Chaabani F, Jamoussi B, Bennour A. Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedma Formation), Southeast Tunisia: Potential use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks. Appl. Clay Sci. 2016; 123: 210-221.

289. Calleja-Carrete J. Importancia de la microscopía del clínker. Mater. Constr. 1972; 147: 21-30.

290. Altun IA. Influence of heating rate on the burning of cement clinker. Cem. Concr. Res. 1999; 29(4): 599-602.

291. Insley H. Structural Characteristic of Some Constituents of Portland Cement Clinker. J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.). 1936; 17: 353-361.

292. Maki I. Formation and microscopic texture of Portland cement clinker mineral. Part 1. Cem. Wapno Beton. 2006; R. 11/73(2): 65-85.

293. Kurdowski W, Wieja C. Cement-Wapno-Gips. 1965; 32: 345.

294. Guidelines for the safety data sheet template for Portland cement clinker. Bruselas (Bélgica): The European Cement Association (CEMBUREAU); 2017.

295. Ficha de datos de seguridad. Producto: Clínker de cemento Portland. Madrid (España): LafargeHolcim; 2018.

296. Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $CaO–Al_2O_3–SiO_2–CaSO_4–CaCO_3–H_2O$. Cem. Concr. Res. 2007; 37(10): 1379-1410.

297. De La Torre AG, Bruque S, Campo J, Aranda MAG. The superstructure of C_3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses. Cem. Concr. Res. 2002; 32(9): 1347-1356.

298. Midgley CM. The crystal structure of β dicalcium silicate. Acta Crystallogr. 1952; 5(3): 307-312.

299. Helsel MA, Ferreris CF, Bentz D. Comparative study of methods to measure the density of Cementious powders. J. Test. Eval. 2016; 44(6): 2147-2154.

300. Struble L, Hawkins P. Hydraulic Cements-Physical Properties. En: Klieger P, Lamond J. Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials. West Conshohocken (Estados Unidos): ASTM International, 1994; p. 449-461.

301. Lee J, Lee T. Influences of Chemical Composition and Fineness on the Development of Concrete Strength by Curing Conditions. Materials. 2019; 12(24): 4061.

302. Zhang YM, Napier-Munn TJ. Effects of particle size distribution, surface area and chemical composition on Portland cement strength. Powder Technol. 1995; 83(3): 245-252.

303. Tiecher F, Gomes MEB, Dal Molin DCC, Hasparyk NP, Monteiro PJM. Relationship between Degree of Deformation in Quartz and Silica Dissolution for the Development of Alkali-Silica Reaction in Concrete. Materials. 2017; 10(9): 1022.

304. Celik IB. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development. Powder Technol. 2009; 188(3): 272-276.

305. Lee J, Lee T. Effects of High CaO Fly Ash and Sulfate Activator as a Finer Binder for Cementless Grouting Material. Materials. 2019; 12(22): 3664.

306. Szelag M. Properties of Cracking Patterns of Multi-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Cement Matrix. Materials. 2019; 12(18): 2942.

307. Bentz DP, Sant G, Weiss J. Early-Age Properties of Cement-Based Materials. I: Influence of Cement Fineness. J. Mater. Civ. Eng. 2008; 20(7): 502-508.

308. Campbell DH. Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker. 2ª edición. Skokie (Estados Unidos): Portland Cement Association; 1986.

309. Bensted J, Vama SP. World Cement Technology. 1977; 8(1): 16.

310. Vázquez-Moreno T, Gaspar-Tébar D. Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland, por espectroscopía infrarroja. I. Estudio de las fases sintetizadas del clínker de cemento portland. Mater. Constr. 1976; 26(161): 27-37.

311. Ghosh SN, Handoo SK. Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete (review). Cem. Concr. Res. 1980; 10(6): 771-782.

312. Hughes TL, Methven CM, Jones TGJ, Pelham SE, Fletcher P, Hall C. Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. Adv. Cem. Based Mater. 1995; 2(3): 91-104.

313. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Código Electrónico de Regulaciones Federales (ECFR). Reglamento de la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos (RCRA). Título 40: Protección del medio ambiente. Parte 261: Identificación y listado de residuos peligrosos. Subparte C: Características de los residuos peligrosos. Punto 261.24: Característica de toxicidad. [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 27/12/2020. Disponible en: https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=43a12e65fc62ad2c4af072873b86c581&mc=true&node=pt40.26.261&rgn=div5#se40.28.261_124.

314. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). National Primary Drinking Water Regulations. EPA 816-F-09-004 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 27/12/2020. Disponible en: https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#one.

315. Guías para la calidad del agua de consumo humano: cuarta edición que incorpora la primera adenda. Ginebra (Suiza): Organización Mundial de la Salud; 2018.

316. Consejo de la Unión Europea. Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. 1998L0083. 27.10.2015 [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 27/12/2020. Disponible en: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027&from=EL.

317. Marion A-M, De Lanève M, De Grauw A. Study of the leaching behaviour of paving concretes: quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water. Cem. Concr. Res. 2005; 35(5): 951-957.

318. Yu Q, Nagataki S, Jinmei L, Saeki T, Hisada M. The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash. Cem. Concr. Res. 2005; 35(6): 1056-1063.

319. Mansour AE. Tests of Cement consistency and setting time. The Civil Engineering Center. A H M 531 group.

320. Guidelines for the safety data sheet template for common cements. Bruselas (Bélgica): The European Cement Association (CEMBUREAU); 2014.

321. Ficha de datos de seguridad. Producto: CEMENTOS GRISES, BLANCOS Y DE POZOS DE PETRÓLEO. Madrid (España): LafargeHolcim; 2018.

322. Rodríguez RE, Dámazo-Juárez D, Uribe-Afif R. Los cementos puzolánicos aumentan la resistencia del concreto al ataque de sulfatos. Revista Construcción y Tecnología. 2000.

323. AENOR. Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistencia a la carbonatación. UNE-EN 13295. Madrid (España): AENOR, 2005.

324. Jennings HM. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. Cem. Concr. Res. 2000; 30(1): 101-116.

325. Plowman C, Cabrera JG. Mechanism and kinetics of hydration of C_3A and C_4AF. Extracted from cement. Cem. Concr. Res. 1984; 14(2): 238-248.

326. Winter NB. Understanding Cement. Rendlesham (Reino Unido): WHD Microanalysis Consultants Ltd; 2012.

327. Pourchet S, Regnaud L, Perez JP, Nonat A. Early C_3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. Cem. Concr. Res. 2009; 39(11): 989-996.

328. Vázquez T, Calleja I, Triviño F. Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja. IV Hidratación del cemento con distintas proporciones de yeso y cloruro cálcico hasta 28 días. Mater. Constr. 1976; 26(164): 113-125.

329. Mollah MYA, Pargat JR, Cocke DL. An infrared spectroscopic examination of cement-based solidification/stabilization systems - Portland types V and IP with zinc. Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology. 1992; 27(6): 1503-1519.

330. Mollah MYA, Yu W, Schennach R, Cocke DL. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. Cem. Concr. Res. 2000; 30(2): 267-273.

331. Brew DRM, Glasser FP. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. Cem. Concr. Res. 2005; 35(1): 85-98.

332. Lamberet S. Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate. These Nº 3151, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Lausanne (Suiza); 2005.

333. Torréns-Martín D. Mezclas Ternarias de Cemento Portland, Cemento de Aluminato de Calcio y Sulfato Cálcico: Mecanismos de Expansión. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona (España); 2013.

334. Al-Oweini R, El-Rassy, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $Si(OR)_4$ and $R''Si(OR')_3$ precursors. J. Mol. Struct. 2009; 919(1-3): 140-145.

335. Handke M. Vibrational spectra, force constants, and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure. Appl. Spectrosc. 1986; 40(6): 871-877.

336. Bosque IF. Modificaciones nanoestructurales en pastas de cemento. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid (España); 2012.

337. Moreno-Bazán A. Optimización en la incorporación de nanoadiciones al cemento para la mejora de sus prestaciones y durabilidad. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid (España); 2018.

338. Yu P, Kirkpatrick RJ, Poe B, McMillan PF, Cong X. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, mid-, and far- infrared spectroscopy. J. Am. Ceram. Soc. 1999; 82(3): 742-748.

339. Pink DH. Una nueva mente. Nueva York (Estados Unidos): Riverhead Books; 2006.

340. Saby Rodríguez Gámez. Redes de computadoras. Conceptos básicos y componentes de una red [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 16/02/2021. Disponible en: https://sites.google.com/site/sabyrodriguezgamez/unidad1/1-2-conceptos-basicos-y-componentes-de-una-red.

341. Coar K, Bowen R. Apache Práctico. Anaya Multimedia/O´Reilly; 2004.

342. Alonso-Amo F, Martínez-Normand LA, Segovia-Pérez FJ. Introducción a la ingeniería del software: modelos de desarrollo de programas. Delta Publicaciones; 2005.

343. Diseño básico de páginas web en HTML. Publicaciones Vértice; 2009.

344. Heurtel O. PHP y MySQL: Domine el desarrollo de un sitio web dinámico e interactivo. Ediciones ENI; 2009.

345. American National Standards Institute. The SQL Standard – ISO/IEC 9075:2016 (ANSI X3.135) [documento en Internet]. Fecha de última consulta: 16/02/2021. Disponible en: https://blog.ansi.org/2018/10/sql-standard-iso-iec-9075-2016-ansi-x3-135/?_ga=2.186763304.1281792803.1613499884-1279022792.1613499884.

ANEXOS

Circularidad en la producción de cemento. Valorizando subproductos industriales en cementos innovadores de baja energía.

Elementos de calidad publicados.

Artículos en revistas.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Sánchez-Soto PJ, Christogerou A, Kanellopoulou DG, Angelopoulos GN. New waste-based clinkers for the preparation of low-energy cements. A step forward toward circular economy. Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2020; 17: 12-21.

Capítulos de libro.

Martínez-Martínez S. Development of a new type of cement clinker which includes by-products from the ceramic industry. En: Doctoral Conference for Young Researchers at the University of Jaén (2015). Jaén (España): Universidad de Jaén, 2015; p. 52. ISBN: 978-84-608-6260-4.

Martínez-Martínez S. Effect of temperature on the clinkerization of low energy belite cements using byproducts from the ceramic industry as raw material. En: Doctoral Conference for Young Researchers at the University of Jaén (2017). Jaén (España): Universidad de Jaén, 2017; p. 52. ISBN: 978-84-17238-70-4.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Bonet-Martínez E, Sánchez-Soto PJ. Eco-cemento sostenible con el medio ambiente como visión de futuro. En: Jordán-Vidal MM, Pardo-Fabregat F. Cuadernos de didáctica. Medio ambiente y sociedad. San Vicente (España): Editorial Club Universitario, 2017; p. 243-253. ISBN: 978-84-16966-43-1.

Martínez-Martínez S. Circularity on cement production. Valorizing industrial by-products into innovative, low energy cements. En: Doctoral Conference for Young Researchers at the University of Jaén (2019). Jaén (España): Universidad de Jaén, 2019; p. 52. ISBN: 978-84-17934-98-9.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Sánchez-Soto PJ, Eliche-Quesada D. Eco-cement clinker design valorizing wastes from different industries. En: Rodero-Serrano A, Jiménez-Romero JR, Fernández Rodríguez JM, Fernández Ledesma E. New

Trends in Green Construction. Córdoba (España): UCOPress, 2020; p. 137-138. ISBN: 978-84-9927-554-3.

Comunicaciones a Congresos y Jornadas nacionales e internacionales.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Garzón E, Galdón-Requena JM, Sánchez-Soto PJ. Desarrollo de un nuevo tipo de clínker de cemento que incorpora subproductos procedentes de la industria ladrillera. Comunicación presentada en: XXIV Reunión de la Sociedad Española de Arcillas. SEA 2015. Sevilla, España; 2015.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Garzón-Garzón E, Galdón-Requena JM, Sánchez-Soto PJ. Aplicación de subproductos procedentes de la industria cerámica de ladrillos al desarrollo de nuevos cementos. Comunicación presentada en: LV Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV) - I Congreso Bienal de la SECV. Sevilla, España; 2016.

Martínez-Martínez S, Eliche-Quesada D, Pérez-Villarejo L, Angelopoulos GN, Sánchez-Soto PJ. Valorización de chamota residual derivada de la producción de ladrillos de construcción cerámicos para el desarrollo de un nuevo tipo de clínker de cemento belítico. Comunicación presentada en: Congreso Nacional del Medio Ambiente. CONAMA 2016. Madrid, España; 2016.

Martínez-Martínez S, Eliche-Quesada D, Pérez-Villarejo L, Sánchez-Soto PJ. Valorisation of byproducts from the ceramic industry as raw material for low energy belite cements. Comunicación presentada en: XVI International Clay Conference. ICC 2017. Granada, España; 2017.

Martínez-Martínez S, Eliche-Quesada D, Pérez-Villarejo L, Bonet-Martínez E, Sánchez-Soto PJ. Effect of temperature on the clinkerization of low energy belite cements using by-products from the ceramic industry as raw material. Comunicación presentada en: Vitrification and geopolymerization of wastes for immobilization or recycling. VITROGEOWASTES. Elche, España; 2017.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Sánchez-Soto PJ, Christogerou A, Kanellopoulou D, Kamitsou M, Angelopoulos GN. Sludge from marble cutting and treatment as raw material for sustainable eco-friendly cement. Comunicación presentada en: V Congreso Hispano-luso de Cerámica y Vidrio - LVI Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV) - II Congreso Bienal de la SECV. Barcelona, España; 2018.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Sánchez-Soto PJ, Christogerou A, Kanellopoulou D, Kamitsou M, Angelopoulos GN. Desarrollo preliminar y estudio térmico de diferentes tipos de clínker de ecocemento sostenible con el medio ambiente utilizando residuos industriales y piedra caliza con alto porcentaje de óxido de magnesio en su composición. Comunicación presentada en: Congreso Nacional del Medio Ambiente. CONAMA 2018. Madrid, España; 2018.

Martínez-Martínez S. Diseño de clínker de eco-cemento a partir de residuos de las industrias cerámica, del mármol y del aluminio secundario. Comunicación presentada en: I Jornada de jóvenes investigadores de cerámica y vidrio en Sevilla. Sevilla, España; 2019.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Sánchez-Soto PJ, Eliche-Quesada D. Eco-cement clinker design valorizing wastes from different industries. Comunicación presentada en: International Conference on Green Construction. ICGC2019. Córdoba, España; 2019.

Martínez-Martínez S, Eliche-Quesada D, Pérez-Villarejo L, Sánchez-Soto PJ, Christogerou A, Kanellopoulou D, Angelopoulos GN. Design of eco-cement clinker by valorizing wastes from the ceramic, the marble and the aluminum industries. Comunicación presentada en: International conference on clay science and technology. EUROCLAY 2019. París, Francia; 2019.

Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Sánchez-Soto PJ. Diseño y estudio de clínker de cemento innovador de baja energía con alto contenido en subproductos industriales. Comunicación presentada en: LVII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV). Castellón, España; 2020.