

**REUTILIZACIÓN
PARA LA PL
ECOEICIENT**

Universidad de Granada
Escuela de Doctorado de Ciencias, Tecnologías en
Ingenierías
Programa de Doctorado en Ingeniería Civil
Departamento de Química Inorgánica



Tesis Doctoral

**REUTILIZACIÓN DE LODOS CARBONATADOS PARA
LA PREPARACIÓN DE CEMENTOS ECOEFICIENTES Y
OTRAS APLICACIONES**

Antonio Ruiz Sánchez

Granada, 2021

REUTILIZACIÓN DE LODOS CARBONATADOS PARA LA PREPARACIÓN DE CEMENTOS ECOEFICIENTES Y OTRAS APLICACIONES

Memoria de Tesis Doctoral presentada por

Antonio Ruiz Sánchez

Grado de Doctor por la Universidad de Granada



El Director de Tesis

Dr. Manuel Sánchez Polo

Catedrático de Química Inorgánica

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Granada

Facultad de Farmacia

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Antonio Ruiz Sánchez
ISBN: 978-84-1306-818-3
URI: <http://hdl.handle.net/10481/67866>

COMPROMISO DE RESPETO DE LOS DERECHOS DE AUTOR

El doctorando/the doctoral candidate ANTONIO RUIZ SÁNCHEZ y el director/and the thesis supervisor MANUEL SÁNCHEZ POLO:

Garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por el doctorando bajo la dirección del director de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Guarantee, by signing this doctoral thesis, that the work has been done by the doctoral candidate under the direction of the thesis supervisor and, as far as our knowledge reaches, in the performance of the work, the rights of other authors to be cited (when their results or publications have been used) have been respected.

En Granada, enero de 2021

Fdo. Antonio Ruiz Sánchez.

Doctorando

Fdo. Dr. Manuel Sánchez Polo

Director

Manuel Sánchez Polo, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada,

CERTIFICA QUE,

Antonio Ruiz Sánchez, arquitecto e ingeniero de caminos, canales y puertos, ha realizado la Tesis Doctoral “Reutilización de lodos carbonatados para la preparación de cementos ecoeficientes y otras aplicaciones”, en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada, para aspirar al grado de Doctor y que, hasta donde su conocimiento alcanza, se han respetado todos los derechos de otros autores a ser citados, utilizando sus resultados o publicaciones. La citada Tesis Doctoral reúne las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Granada, enero de 2021.

Dr. Manuel Sánchez Polo

Catedrático de Química Inorgánica

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Granada

Facultad de Farmacia.

RESUMEN

La sostenibilidad como concepto global a abordar y solucionar en cualquier acción que emprenda el ser humano, se ha impuesto como paradigma en el ámbito científico en estos últimos años por la masiva implantación de políticas públicas y especialmente por la concienciación social.

El objeto de esta tesis es centrarse en uno de los residuos de la industria de la construcción, generado por el procesamiento de la piedra ornamental, y tomando como caso de estudio el mármol de la comarca de Macael (Almería, España). Cuando los grandes bloques de mármol se procesan mediante los sucesivos cortes y tratamientos, se produce un lodo residual de mármol, compuesto principalmente por agua, el propio mármol y trazas de algunos contaminantes procedentes de la maquinaria. Una gran cantidad del agua de este lodo se recupera para su reutilización en la misma planta de procesamiento, y el lodo, ya más espeso, se deposita como material inerte en grades balsas situadas en las zonas limítrofes de producción.

Si bien las afecciones medioambientales de estas balsas pueden parecer escasas o irrelevantes por el carácter de residuo inerte, el impacto visual en el paisaje o las afecciones a la salud de las poblaciones cercanas son cada vez más importantes por la elevada cantidad acumulada de residuo. Esto considerando el ámbito comarcal de generación del residuo, si tenemos en cuenta la escala nacional e internacional las cifras son abrumadoras.

El objetivo de la investigación es la valoración medioambiental del residuo, convertirlo en un elemento de valor, tanto como subproducto en otros procesos industriales como por los efectos positivos que genere su eliminación de residuo en el medioambiente.

Para ello se realiza inicialmente una revisión bibliográfica sobre la generación residuos en la construcción, especialmente en la piedra ornamental y los diferentes usos que se han llevado a cabo en las últimas décadas para el lodo residual de mármol.

Tras un análisis físico-químico del residuo, donde los resultados obtenidos mostraron que la composición mineralógica del lodo residual de mármol se basa en la presencia de

CaO, y el análisis fisicoquímico confirmó su viabilidad como un subproducto puro y limpio, se plantean dos propuestas tecnológicas de aprovechamiento, como adsorbente de metales pesados -Cu(II)- y como sustituyente y adición en la fabricación de cemento portland.

Cada propuesta va acompañada del diseño de una batería de ensayos que avalan las hipótesis de uso, analizando los resultados obtenidos con las investigaciones previas.

De esta forma, la capacidad adsorbente determinada para el catión Cu(II), utilizado como metal pesado modelo, cuyos resultados tras la aplicación de un régimen dinámico con diferentes tipos de aguas naturales nos permiten cerciorarnos de un posible aprovechamiento rentable del lodo, en procesos de depuración de aguas.

Finalmente, la propuesta de metabolismo industrial al utilizar el lodo residual de mármol y convertirlo en materia prima de otro proceso altamente contaminante como es la producción de cemento, se valora cuantitativamente con el indicador de los gases de efecto invernadero (GEI) emitidos a través de la metodología de análisis del ciclo de vida (ACV).

De esta forma, la capacidad adsorbente para con el Cu(II) arroja un rendimiento de 20 mg/g en régimen estático y agua ultrapura, reduciéndose conforme aumenta el contenido en materia orgánica y pasemos a régimen dinámico.

Para el estudio de la viabilidad tecnológica del uso de los residuos de la industria del mármol en la producción del cemento Portland, se prepararon seis mezclas de clínker y polvo del lodo residual de mármol con un porcentaje creciente de esta adición, específicamente, del 0 al 25% del peso total del clínker en la mezcla para la elaboración de cemento. Las conclusiones más importantes con respecto a la pasta cementante son que: i) cumple con los criterios fisicoquímicos para la utilización del polvo de mármol como subproducto en la preparación del cemento CEM-II; ii) cumple los criterios de UNE-EN 196-3 para cualquier clase de resistencia según las pruebas realizadas en la pasta de cementante en estado fresco; y iii) se puede clasificar como CEM-II de acuerdo con las prescripciones de la normativa RC-16, con una clase de resistencia que varía en función del porcentaje de adición de polvo de mármol. La viabilidad técnica se encuentra

en el porcentaje óptimo de adición del 10% para obtener un CEM-II (32.5N), CEM-II (32.5R) y CEM-II (42.5N).

A través del uso de la metodología ACV se analizan tres escenarios o estrategias de utilización del lodo residual de mármol en la producción de cemento. Los resultados que se aportan indican que el porcentaje de disminución de los GEI emitidos en el escenario de producción de un eco cemento con sustitución de la caliza del clínker y porcentaje de adición de lodo residual al máximo, son del orden del 34% respecto a los porcentajes emitidos en la producción del cemento CEM I.

SUMMARY

Sustainability as a global concept to be addressed and solved in any action that human beings undertake, has been imposed as a paradigm in the scientific field in recent years due to the massive implementation of public policies and especially by social awareness.

The purpose of this thesis is to focus on one of the wastes from the construction industry, generated by the processing of ornamental stone, and taking marble from the Macael region (Almería, Spain) as a case study. When the large blocks of marble are processed through successive cuts and treatments, a residual marble sludge is produced, mainly composed of water, the marble itself and traces of some contaminants from the machinery. A large amount of the water in this sludge is recovered for reuse in the same processing plant, and the already thicker sludge is deposited as inert material in large ponds located in the bordering production areas.

Although the environmental effects of these ponds may seem scarce or irrelevant due to the nature of inert waste, the visual impact on the landscape or the health effects of nearby populations are increasingly important due to the high accumulated amount of waste. This considering the regional scope of generation of the waste, if we take into account the national and international scale the figures are overwhelming.

The objective of the research is the environmental assessment of the waste, turning it into an element of value, both as a by-product in other industrial processes and due to the positive effects generated by its elimination of waste in the environment.

For this, a bibliographic review is initially carried out on the generation of waste in construction, especially in ornamental stone, the different uses that have been carried out in recent decades for residual marble sludge.

After a physical-chemical analysis of the residue, where the results obtained showed that the mineralogical composition of the residual marble sludge is based on the presence of CaO, and the physicochemical analysis confirmed its viability as a pure and clean by-product, two technological proposals are proposed of use, as an adsorbent for

heavy metals -Cu (II) - and as a substituent and addition in the manufacture of Portland cement.

Each proposal is accompanied by the design of a battery of tests that support the hypotheses of use, analysing the results obtained with previous research. Finally, the proposal of industrial metabolism by using the residual marble sludge and converting it into raw material for another highly polluting process such as cement production, is quantitatively valued with the indicator of greenhouse gases (GHG) emitted through the life cycle analysis methodology (LCA).

In this way, the adsorbent capacity for Cu (II) yields a yield of 20 mg/g in the static regime and ultrapure water, decreasing as the organic matter content increases and we move to the dynamic regime.

For the study of the technological feasibility of the use of waste from the marble industry in the production of Portland cement, six mixtures of clinker and dust from the residual marble sludge were prepared with an increasing percentage of this addition, specifically, from 0 to 25% of the total weight of clinker in the mix for making cement. The most important conclusions regarding the cementitious paste are that: i) it meets the physicochemical criteria for the use of marble dust as a by-product in the preparation of CEM-II cement; ii) it meets the criteria of UNE-EN 196-3 for any class of resistance according to the tests carried out on the cementitious paste in the fresh state; and iii) it can be classified as CEM-II in accordance with the RC-16 regulations, with a resistance class that varies depending on the percentage of addition of marble dust. The technical feasibility is in the optimal percentage of addition of 10% to obtain a CEM-II (32.5N), CEM-II (32.5R) and CEM-II (42.5N).

Through the use of the LCA methodology, three scenarios or strategies for the use of residual marble sludge in cement production are analyzed. The results that are provided indicate that the percentage of reduction of GHG emitted in the production scenario of an eco-cement with substitution of clinker limestone and maximum addition percentage, is of the order of 34% with respect to the percentages emitted in the production of CEM I cement.

AGRADECIMIENTOS

El mayor regalo que te puede realizar una persona es su tiempo. Tal vez sea este uno de los mayores aprendizajes que te enseña la vida. Es de agradecer, siempre, este regalo, esta disposición de dar, más aún cuando el tiempo que te dedican se lo restan a sus familias, a su trabajo o simplemente a su descanso.

Tengo que agradecer a Manuel Sánchez Polo su disposición y paciencia, sin su constancia difícilmente hubiera llegado a concluir esta tesis. He tenido la fortuna de aprender de una persona que demuestra con su labor, dedicación y buen hacer los mejores valores de un profesional universitario.

Personas también excepcionales son con las que trabajé en Concepción (Chile) para el desarrollo de parte de esta investigación. Gracias Claudio y Patty por acogerme en vuestra casa, por vuestra amistad incondicional, por vuestra sabiduría. A Mabel Vega y Claudia Muñoz por su compañerismo y enseñanza en los conceptos de la sustentabilidad.

Es difícil tener un buen amigo que además sea un excelente compañero, y más difícil aún, que sea alguien al que admiras. Gracias a David López por responder cuando le he pedido ayuda, por confiar en mi persona cuando la situación no era favorable, y por recordarme las cosas que no nos gustan que nos recuerden.

Agradecido al departamento de la Universidad de Granada al que pertenezco, Mecánica de Estructuras e Ingeniería Hidráulica, y en especial a su director Rafael Gallego. Sabias siempre son sus palabras y bien intencionadas.

Realizar la tesis implica que el tiempo que le dedicamos lo restamos en gran parte de estar con nuestros seres queridos. Gracias a mi madre y hermanas por su amor, a Carmela por estar siempre ahí y formar una familia. A Carmen y Antonio por ser la luz, la razón y la vida.

A todos los que me han ayudado a ser mejor persona a través del estudio, permitiendo
empezar y continuar este camino.

Gracias.

Hay un tiempo para todo. Sí.

Una época para derrumbarse, una época para construir. Sí. Una hora para guardar silencio y otra para hablar. Si, todo. Pero, algo más. ¿Qué más? Algo, algo...

Bradbury, Ray. Fahrenheit 451.

CONTENIDOS Y ESTRUCTURA

DE LA TESIS DOCTORAL

CONTENIDOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

En esta Tesis Doctoral se estudia la caracterización y aplicación de un residuo industrial en la elaboración de cementos y en la eliminación de metales pesados (Cu (II)) de las aguas.

Los resultados experimentales obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en esta Memoria divididos en **cinco Capítulos**:

El **primer Capítulo**, dedicado a la introducción de este trabajo de Tesis, es un recorrido por el estado actual de la problemática generada por el residuo de los lodos de mármol y de las diferentes técnicas más recientes empleadas en su reutilización. Especialmente se analizan las posibilidades de valorización como adsorbente de metales pesados y de adición al cemento Portland, siendo el punto de partida de las investigaciones que comprenden los capítulos posteriores.

El **segundo Capítulo**, aborda el estudio de la eficacia de la utilización del lodo carbonatado en la retirada de cationes Cu(II) de las aguas. El Cu(II) es un metal presente en una gran variedad de efluentes que debe ser eliminado o bien recuperado de las mismas. En esta investigación avanzamos en el conocimiento del lodo de mármol para su posible uso como adsorbente para metales pesados, en concreto, del Cu(II).

Para el estudio de adsorción en régimen estático se llevó a cabo determinando las cinéticas de adsorción, las correspondientes isothermas, así como la influencia de la naturaleza química de la disolución (pH, fuerza iónica y composición química del agua).

También se analizó el comportamiento del material en régimen dinámico determinando la eficiencia de la columna y los parámetros que nos permitan el escalado del proceso.

En el **tercer Capítulo**, se exponen los resultados obtenidos con la creación de pastas cementantes a base de clínker portland y adición de lodos carbonatados, sometiendo

dichas pastas cementantes a los ensayos normativos para el cumplimiento de la norma UNE-EN-197-1:2011. El objetivo principal y que diferencia esta investigación de estudios previos realizados, es proponer un cemento válido normativamente donde la aportación de adición en masa de polvo de mármol en la mezcla haga disminuir el mismo porcentaje de clínker que se añada, manteniendo la relación a/c y sin agregar aditivo alguno más allá del propio yeso como regulador de fraguado. La reducción de uso y consiguiente producción de clínker, así como la reutilización del residuo del lodo carbonatado en el proceso, promueve a que se denomine al resultado como eco-cemento.

En el **cuarto Capítulo**, se realiza una valoración medio ambiental en el proceso de producción de cemento con el empleo de residuos y subproductos en el mismo, haciendo la evaluación pormenorizada con el eco-cemento generado en el capítulo III, y utilizando para ello la sistemática del Análisis del Ciclo de Vida (ACV). En la producción de cemento se consideró un enfoque de la cuna a la puerta y el inventario de insumos y emisiones utilizado se hace en base a las consultas realizadas a la fábrica, la base de datos de Ecoinvent y las correcciones de la documentación científica.

El **quinto Capítulo** recoge las Conclusiones Generales de los capítulos precedentes dando respuesta al objetivo principal de la tesis de búsqueda y justificación de la valorización de un residuo industrial.



CAPITULO I.

INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES.....	3
2. GENERACIÓN DE RESIDUOS: EL CASO DE LOS LODOS CARBONATADOS	7
3. APLICACIONES Y VALORIZACIONES DE LOS LODOS CARBONATADOS	11
3.1. Adsorbente de metales pesados.	25
3.2. Adiciones al cemento Portland.....	27
4. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL.....	33
5. REFERENCIAS.	34

CAPITULO II.

LODOS RESIDUALES DE MÁRMOL COMO ADSORBENTE DE METALES PESADOS	47
1. ADSORBENTES UTILIZADOS EN LA ACTUALIDAD.....	49
2. MATERIAL DE ESTUDIO.....	53
2.1 Caracterización química y textural de material.....	53
2.1.1. Microscopía de barrido	53
2.1.2. Fluorescencia de Rayos X	53
2.1.3. Difracción de Rayos X.....	54
2.1.4. Adsorción de N ₂ (77K)	55
2.1.5. Granulometría	55
2.2 Estudio de adsorción en régimen estático y dinámico.....	56
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
3.1.- Caracterización textural y química del material.....	56
3.2.- Estudio de adsorción en régimen estático	58
3.3.- Influencia de las variables operacionales en el proceso de adsorción	64
3.3.1. Influencia del pH.....	64
3.3.2. Influencia de la temperatura.....	65
3.3.3. Influencia de la fuerza iónica.....	66
3.3.4. Influencia de la composición química del agua	66

3.4.- Estudio de adsorción en régimen dinámico	67
4. CONCLUSIONES.....	68
5. REFERENCIAS.	70

CAPITULO III.

UTILIZACIÓN DE LODOS RESIDUALES DE MÁRMOL PARA LA ELABORACIÓN DE ECOCEMENTOS.....	75
1. INTRODUCCIÓN.	77
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	80
2.1. Procedimiento experimental	80
2.2. Materiales	80
2.2.1. Clínker.....	80
2.2.2. Yeso	81
2.2.3. Cemento Portland	81
2.2.4. Arena normalizada	82
2.2.5. Adición mineral (polvo de mármol)	82
2.2.6. Material cementante utilizado.....	84
2.3. Metodología.....	85
2.4. Ensayos realizados.	87
2.4.1. Ensayos en Estado Fresco.....	87
2.4.2. Ensayos en Estado Endurecido.....	88
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
3.1. Caracterización del polvo de mármol.....	89
3.2. Ensayos en Estado Fresco.	91
3.2.1. Ensayo de determinación de consistencia normal	91
3.2.2. Principio y fin de fraguado sobre pastas cementantes.....	92
3.2.3. Estabilidad de volumen	92
3.3. Ensayos en Estado Endurecido.	94
3.3.1. Ensayo de resistencia a flexo-tracción	94
3.3.2. Ensayo de resistencia a compresión	95

4. CONCLUSIONES.....	102
5. REFERENCIAS.	103

CAPITULO IV.

ANÁLISIS DE LAS MEJORAS AMBIENTALES EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO USANDO EL POLVO DEL LODO RESIDUAL DE MÁRMOL COMO MATERIA PRIMA MEDIANTE EL USO DE LA HERRAMIENTA DEL ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA	113
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

1. INTRODUCCIÓN.	115
2. MATERIALES Y MÉTODO.....	136
3. RESULTADOS.....	140
4. CONCLUSIONES.....	152
5. REFERENCIAS.	153

CAPITULO V.

CONCLUSIONES GENERALES	169
-------------------------------------	------------

ANEXO

PUBLICACIONES.....	175
---------------------------	------------

Listas de figuras

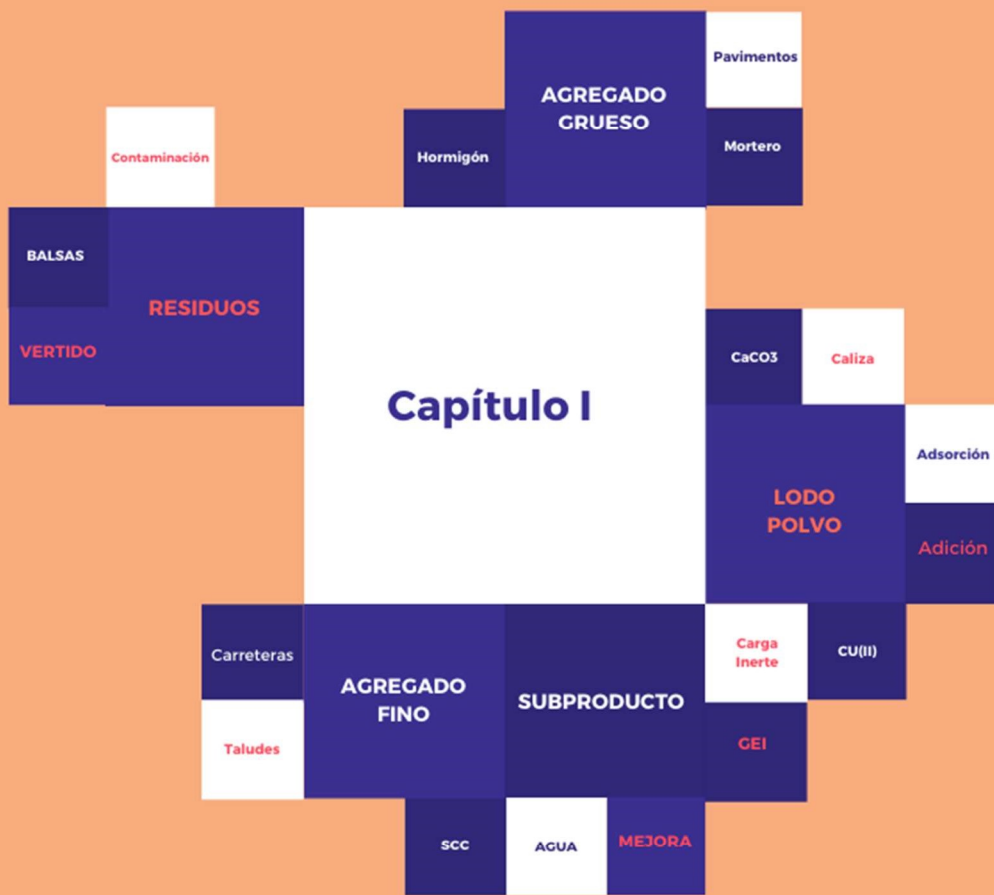
Figura I.1. Corte primario	5
Figura I.2. Corte secundario en Telar de corte.....	6
Figura I.3. Acumulación de residuos en las proximidades empresas transformadoras del mármol.	10
Figura I.4. Aplicaciones de los lodos de mármol según revisión bibliográfica realizada.....	24
Figura II.1. Microfotografía de la muestra	56
Figura II.2. Granulometría del lodo residual de mármol.	57
Figura II.3. Cinética de adsorción del Cu(II) sobre muestra nº 1 del lodo residual de mármol.....	58
Figura II.4. Isoterma de adsorción de Cu(II) sobre las 6 muestras de lodo residual.	60
Figura II.5. Diagrama de distribución de especies de Cu(II) en función del pH.	62
Figura II.6. DRX de la pasta de lodo con el Cu(II) adsorbido.	63
Figura II.7. Influencia del pH en el proceso de adsorción de Cu (II) sobre los lodos carbonatados.....	64
Figura II.8. Influencia de la temperatura en el proceso de absorción de Cu(II) sobre los lodos.....	65
Figura II.9. Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de Cu (II) sobre los lodos.....	66
Figura III.1. Representa la caracterización física del polvo de mármol por granulometría, mostrando que > 70% de las partículas tiene un diámetro <1 mm.	83
Figura III.2. DRX del polvo de mármol estudiado.	83
Figura III.3. Valores del ensayo de consistencia normal.	92
Figura III.4. Evolución resultados del ensayo de compresión de todas las muestras.	97
Figura III.5. Ejemplo de comparación con límite de referencia de 32.5N.	100
Figura IV.1. Producción de cemento a nivel mundial. Fuente: Statica®.....	115
Figura IV.2. Documentos publicados para las palabras clave de estudio en el periodo 1994-2020 en la base de datos bibliográfica Scopus®.....	119
Figura IV.3. Gráfica de distribución de documentos publicados para las palabras clave de estudio, por área temática en el periodo 1994-2020 en la base de datos bibliográfica Scopus®.	120
Figura IV.4. Gráfica de distribución de documentos por país de origen en el periodo 1994-2020 en la base de datos bibliográfica Scopus®.....	121
Figura IV.5. Esquema de la estrategia de reducción de impactos ambientales en la industria del cemento con la utilización del residuo del lodo carbonatado.	135

Figura IV.6. Proceso básico. Definición del alcance de la cuna hasta la puerta.	145
Figura IV.7. Proceso con sustitución de la caliza de la materia prima del crudo de cemento.	146
Figura IV.8. Proceso con sustitución de la caliza de la materia prima del clínker y adición del 20%.	147
Figura IV.9. Proceso con sustitución de la caliza de la materia prima del clínker y adición del 35%	148

Lista de Tablas.

Tabla I.1. Composición mármoles.	3
Tabla I.2. Composiciones químicas de lodos de mármol estudiados por diferentes autores y del lodo del mármol de Macael.....	8
Tabla I.3. Aplicaciones y valorizaciones de los residuos de mármol	11
Tabla II.1. Revisión de artículos sobre adsorbentes.	52
Tabla II.2. Área superficial y porosidad de los lodos estudiados.....	57
Tabla II.3. Resultados de composición química de los lodos residuales obtenida mediante fluorescencia de rayos X.....	58
Tabla II.4. Constantes de velocidad (k) determinadas a partir de los datos de cinética de adsorción de Cu(II)	59
Tabla II.5. Resultados derivados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción de Cu(II) sobre los lodos.	60
Tabla II.6. Rendimiento de adsorción sobre Cu (II) en materiales inorgánicos.	61
Tabla II.7. Composición de las aguas naturales utilizadas en el estudio	67
Tabla II.8. Resultados derivados de la aplicación de Lagmuir a las isothermas de adsorción de Cu(II) en aguas naturales.....	67
Tabla II.9. Resultados derivados de las curvas de rotura de Cu(II) en aguas naturales en columnas de lodo residual.	68
Tabla III.1. Composición química del lodo residual de mármol estudiado por diferentes autores y el mármol de Macael (Preparado en base a [Singh et al., 2016]).....	78
Tabla III.2. Resultados del ensayo FRX sobre el clínker.	81
Tabla III.3. Resultados del ensayo FRX sobre el yeso utilizado.....	81
Tabla III.4. Resultados del ensayo FRX sobre el Cemento Portland utilizado.....	81
Tabla III.5. Resultados del ensayo FRX sobre el polvo de mármol objeto de estudio.	84
Tabla III.6. Proporción de los elementos constituyentes de las mezclas cementantes.....	85
Tabla III.7. Proporción de componentes en los morteros.	85
Tabla III.8. Resultados de las pruebas de resistencia a la tracción por flexión y compresión en función de la mezcla cementante y la edad.	86

Tabla III.9. Composiciones químicas de lodos de mármol usados por diferentes autores y lodo de estudio [elaborada a partir de (Rana et al., 2016)]	90
Tabla III.10. Composiciones químicas de caliza usada en la industria del cemento y lodo de estudio [elaborada a partir de (Tokyay, 2016)]	90
Tabla III.11. Valores del ensayo de Principio y Fin de fraguado sobre las muestras.	93
Tabla III.12. Valores del ensayo de Estabilidad de volumen.....	94
Tabla III.13. Valores del ensayo de Resistencia a flexo-tracción.	95
Tabla III.14. Valores del ensayo de resistencia a compresión.	96
Tabla III.15. Designaciones posibles de la pasta cementante según RC-16.....	98
Tabla III.16. Comparación con prescripciones mecánicas de la RC-16.	99
Tabla IV.1. Clasificación de cementos comunes. Obtenido de la <i>Instrucción para la recepción de cementos (RC-16)</i>	123
Tabla IV.2. Aplicaciones de ACV para materiales utilizados en la producción de cemento, mortero y hormigón.	127
Tabla IV.3. Métodos de evaluación del impacto (EICV)	138
Tabla IV.4. Estudio de casos en función de la clasificación de Cementos comunes de la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16) y del aporte del polvo de lodo de mármol residual.	143
Tabla IV.5. Inventarios proceso básico y proceso con sustitución de caliza y adición del 35%.....	149
Tabla IV.6. Resultados de los Indicadores de la EICV proceso básico y proceso con sustitución de caliza y adición del 35%	150



CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES

La comarca de Macael (Almería-España) se caracteriza geológicamente por la existencia de una de las rocas ornamentales más conocidas mundialmente, como es el mármol de Macael, en sus variedades de mármoles calcíticos y mármoles dolomíticos (Navarro et al., 2017).

Se denomina comercialmente mármol a toda roca compuesta predominantemente de calcita, dolomita, e incluso serpentina, susceptible de adquirir pulido; aquellas rocas carbonatadas que no presentan dicha capacidad de pulido entran en el conjunto denominado piedra natural. Esta definición no siempre es tenida en cuenta y así muchas rocas son incluidas en una u otra categoría según su utilización y/o punto de vista desde el que son consideradas.

El mármol es una roca metamórfica finamente cristalizada, constituida por granos de calcita y que se origina por metamorfismo poco intenso de las rocas calcáreas y dolomíticas. Su composición se basa especialmente en el carbonato cálcico, pudiendo llegar hasta el 99% de la composición del mismo. Además de éste, podemos encontrar diversos minerales dentro de la composición del mármol, como pueden ser el MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO, S, F, Cu, Pb y Zn, siendo los cuatro primeros los que se encuentran en mayores proporciones (Bustillo et al., 2003). A continuación, podemos observar en la Tabla I.1 diversos análisis químicos de algunos mármoles más conocidos:

Tabla I.1. Composición mármoles.

	Mármol Blanco Marfil	Mármol Blanco Macael	Piedra de San Vicente
CaO	55,09%	54,80%	54,20%
CO₂	43,44%	43,55%	43,01%
MgO	0,37%	0,89%	1,01%
Fe₂O₃	0,05%	0,14%	0,04%
SiO₂	0,64%	0,08%	0,22%
Al₂O₃	0,11%	0,03%	0,18%
Otros	-	-	1,34%

Las características generales del mármol son las siguientes:

- Densidad aparente: 2.6 a 2.85 g/cm³
- Densidad real: 2.7 a 2.9 g/cm³
- Dureza 3 en la escala de Mohs.
- Resistencia a compresión: 400 a 1800 Kg/cm²
- Resistencia a la flexión: 80 – 250 Kg/cm²
- Resistencia al desgaste: 0.20 – 0.50 mm
- Resistencia al choque: 20 – 55 cm
- Microdureza de Knoop: 100 - 170
- Absorción de Agua: 0.1 - 2.5%
- Porosidad Aparente: 0.5 – 0.7

La extracción del mármol en Macael se realiza en canteras a cielo abierto, utilizándose galerías subterráneas sólo en los casos en que los bancos sean de débil potencia, pero de gran valor. Se producen bloques que se llevan a talleres, ya sea a pie de cantera o en lugares próximos a su comercialización. De las canteras de Macael se extraen tres productos que son los que se venden o se llevan directamente a la planta de transformación; por orden de importancia se denominan bloques, bolos y excava o piedra. De estos tres productos el que mayor valor económico tiene es el bloque.

Genéricamente los métodos de arranque de cualquier roca ornamental consisten, en una primera fase, en la independización del macizo rocoso de un gran bloque, entendiéndose por bloque una figura geométrica más o menos paralelepípeda y dimensiones tales, que permita a los equipos de arranque y carga operar en condiciones de aprovechamiento máximo.

El gran bloque primario se somete a sucesivas etapas de subdivisión hasta alcanzar unas dimensiones manipulables, las cuales también responden finalmente a los requisitos comerciales.

En las canteras de Macael la sistemática seguida para el corte de los grandes bloques es muy variable de una explotación a otra, aunque generalmente los métodos de corte más comunes consisten, por un lado, en la utilización de perforación y explosivos combinado con medios mecánicos y, por otro, en el empleo de sólo medios mecánicos. Estas diferentes técnicas de arranque de rocas ornamentales raramente se emplean en exclusiva dentro de una explotación, y es habitual que coexistan al menos dos.

Los sistemas de corte aplicados en la actualidad son los siguientes (Sigüenza Amichis, 2000):

- Perforación y explosivos.
- Rozadora de cable (hilo diamantado).
- Rozadora de brazo.

Precisar sobre los porcentajes de empleo de cada uno de ellas es muy problemático debido a la singularidad de cada taller o centro de producción. No obstante, el método más generalizado es la aplicación de la rozadora de hilo diamantado para todos los cortes que se realizan. Este método se suele utilizar sobre todo en aquellas canteras que tienen descubierta una superficie amplia de mármol.



Figura I.1. Corte primario

El proceso de elaboración de los productos lapídeos es sencillo, se realiza un corte primario (Figura I.1) o cortabloques para dividir el bloque volúmenes más o menos manejables, realizando un corte secundario mediante telares de corte o sierras manuales si fuera necesario (Figura I.2), para posteriormente realizar los acabados, pulido, flameado, abujardado, etc. Para realizar estos cortes se utiliza agua como refrigerante, que tras su utilización es drenada por un sistema de aguas residuales, donde se recicla y se extraen los sólidos en suspensión en forma de lodos. El proceso puede alcanzar un consumo de agua de 1.5 m^3 por cada m^2 de chapa aserrada (Santos Ruiz, 2004), lo que demuestra los elevados consumos de agua utilizada en el proceso y que originan la necesidad económica y ambiental de su reciclado y reutilización. El mercado principal de este tipo de producto es el considerado como ornamental, siendo ejemplo el acabado de paramentos en edificación o de elementos decorativos.



Figura I.2. Corte secundario en Telar de corte.

2. GENERACIÓN DE RESIDUOS: EL CASO DE LOS LODOS CARBONATADOS

La generación de residuos sólidos es un problema que engloba a la mayoría de sectores productivos de la sociedad actual y su impacto va en aumento (Alier, 2007). El sector de la minería no se queda atrás respecto a la producción de residuos (Batstone et al., 1989).

Es ampliamente conocido que la sociedad no tiene bien vista la industria minera, y por consiguiente, los residuos generados en la misma, y es por eso que las administraciones tienen en el punto de mira la gestión que realizan las empresas con sus residuos y los tratamientos que efectúan. Uno de los sectores más importantes de la minería es el de las Piedras Naturales u Ornamentales y en concreto la producción del mármol (Vadillo et al., 1995).

Todo este proceso de elaboración del mármol genera residuos, principalmente los lodos compuestos por las aguas de refrigeración de los telares, los granos de la roca elaborada y algunas impurezas del equipo de tratamiento. Tras la recolección del lodo y las mediciones a pie de telar, se obtuvieron 152 kg de residuo seco por m³ de mármol tratado, valor parecido a los arrojados por otros estudios de 170 kg de residuo seco por m³ tratado (Carneros, 2007; Shahul, 2009).

Para todo el proceso de aserrado, incluyendo la obtención de losas y el pulido de tablas finales, estimando un m³ de mármol en bruto, el total de residuo seco generado puede llegar a los 800 kg según algunos autores (Castaño Domene, 2011), lo cual representaría un porcentaje aproximado del 25% de la masa inicial convertida en residuo. Hay estudios que establecen este porcentaje en un intervalo entre el 30% y el 50% (Rana et al., 2016), aunque lo consideramos excesivo, estando la razón de estos valores extremos en la utilización de una tecnología de procesamiento poco eficiente.

Para la producción de roca ornamental en general, otros autores consideran que la industria de la piedra es responsable de generar cerca de 1 t de lechada de piedra (semilíquida de residuos de piedra natural) por 2,5 t de producto final (Almeida et al., 2007).

Tabla I.2. Composiciones químicas de lodos de mármol estudiados por diferentes autores y del lodo del mármol de Macael

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	ρ	AREA ESPECÍFICA
LODO MACAEL	54.80	0.08	0.14	0.31	0.89	0.16	0.05	0.04	46.65	2.70	-
Codina et al., 2002	(95.0)	1.02	0.038	0.10	-	-	-	-	-	2.78	-
Akbulut and Güreer, 2006	32.01	1.06	-	0.18	0.18	-	-	-	-	2.72	-
Saboya et al., 2007	49.82	4.3	1.96	0.3	2.64	-	0.03	0.09	40.80	2.77	-
Binici et al., 2007	50.13	5.10	1.98	0.40	2.72	-	-	-	35.50	3.16	-
Binici et al., 2008	6.80	14.8	36.8	21.90	7.30	1.20	9.30	-	0.20	2.72	-
Alyamaç and Ince, 2009	54.55	0.14	0.32	-	4.17	-	-	-	-	2.71	3924 cm ² /g
Topcu et al., 2009	51.80	4.67	0.03	-	0.40	-	-	-	-	-	-
Aruntaş et al., 2010	54.43	0.67	0.08	0.12	0.59	-	0.14	-	43.40	2.60	3097 cm ² /g
Ergün, 2011	51.70	0.18	0.44	0.67	0.40	0.08	-	0.21	46.04	2.68	5960 cm ² /g
Uysal and Sumer, 2011	55.49	0.7	0.12	0.29	0.23	-	2.44	1.80	42.83	2.71	8889 cm ² /g
Belaidi et al., 2012	52.60	1.00	0.20	0.20	2.10	0.07	0.06	-	43.63	2.70	3500 cm ² /g
Singh et al., 2013 ¹	48.79	0.34	0.82	0.1	0.21	-	-	-	-	2.67	-
Aliabdo et al., 2014	83.22	1.12	0.05	0.73	0.52	0.56	1.12	0.09	-	2.50	3996 cm ² /g
Alyamaç and Aydin, 2015	(97.35)	0.94	0.46	-	-	-	-	-	-	2.71	4372 cm ² /g
Haddadou et al. 2015	54.54	0.48	0.12	0.10	0.72	0.46	0.01	0.01	43.53	-	-
Rana et al., 2015	42.13	44.10	2.98	2.20	3.72	-	0.08	0.09	3.50	2.87	7358 cm ² /g
Rodrigues et al., 2015	54.5	1.39	0.14	0.32	0.64	< 0.10	< 0.04	< 0.06	42.60	2.73	2150 cm ² /g
Tennich et al., 2015	49.46	7.36	0.66	0.46	0.23	0.08	-	-	-	2.42	6526 cm ² /g
Vardhan et al., 2015	40.73	6.01	0.80	0.6	15.21	0.09	0.06	0.05	-	2.60	3290 cm ² /g
Boukhelkhal et al., 2016	56.01	0.20	0.06	0.13	0.12	0.01	0.43	-	42.78	2.70	3600 cm ² /g
Choudhary et al., 2016	30.41	0.61	0.58	0.28	21.67	-	0.08	0.03	44.26	2.87	2383 cm ² /g
Kore et al., 2016	33.12	3.75	0.13	-	17.91	-	-	-	45.07	2.70	-
Mashaly et al., 2016	55.32	0.15	0.04	0.10	0.11	0.13	0.07	0.01	43.40	2.67	6700 cm ² /g
Sadek et al., 2016	76.30	2.72	0.39	0.46	1.11	0.32	0.34	0.10	17.90	2.78	2420 cm ² /g
Sudarshan and vyas, 2016	33.12	3.75	0.13	-	17.91	-	-	-	45.07	2.70	-
Marras et al., 2017	56.11	0.17	0.03	0.04	-	-	0.01	<0.01	44.00	2.71	-
Singh et al., 2017	28.63	3.86	0.78	4.62	16.9	-	-	-	43.3	2.67	3500 cm ² /g
Buyuksagis et al., 2017	54.70	0.63	0.15	0.46	0.44	0.01	0.05	0.05	43.45	2.72	-
Tekin et al., 2017	52.20	0.10	0.10	-	1.80	-	-	-	46.20	2.61	-
Demirel et al., 2018	40.45	28.35	9.70	0.42	16.25	-	-	-	-	2.80	-
Kofteci and Nazary, 2018	53.3	1.49	0.23	0.42	0.53	0.09	0.08	0.07	43.53	2.71	-
Munir et al., 2018	52.94	3.86	0.34	0.83	0.97	-	0.67	0.11	38.78	2.59	-
Baghel et al., 2020	29.00	13	1.2	-	22	-	-	-	33	-	-
Benjeddou et al., 2020	52.28	3.00	0.39	0.14	0.50	-	-	-	42.60	2.70	-
Choudhary et al., 2020	46.09	5.98	0.82	0.98	7.06	-	-	0.26	-	2.71	4920 cm ² /g
Prošek et al., 2020	57.5	5.02	1.22	0.14	0.39	0.06	0.73	-	34.80	-	4360 cm ² /g
Selvasofia et al. 2020	40.45	28.35	9.70	0.42	16.25	-	-	-	-	2.80	-
Singhal et al., 2020	29.83	7.48	0.88	3.91	17.37	-	-	-	39.89	2.78	-

LOI, pérdida por ignición. (CaCO₃)*

Las propiedades físicas que se analizan del polvo de lodo residual de mármol están vinculadas a los objetivos de esta investigación. La densidad como la superficie o área específica es habitual que se detallen en la literatura científica. En la Tabla I.2 se presenta la composición química de diferentes lodos de mármol, así como del lodo residual del mármol de Macael. Como se puede apreciar en la Tabla I.2 los valores de ρ se encuentran en el intervalo de 2.42 a 3.16 g/cm³, y la superficie específica entre 2.100 y 8.889 cm²/g. Para esta última característica el intervalo es tan amplio debido a que los lodos estudiados se originan de piezas de mármol que han tenido diferentes tratamientos mecánicos de carácter industrial, y que dan lugar a diferentes finuras. Respecto al análisis químico, también nos encontramos con la particularidad de la procedencia de los lodos de mármol. Es habitual en las fábricas de tratamiento de rocas ornamentales que se manejen al mismo tiempo diferentes tipos de rocas o siendo del mismo tipo, de canteras distintas. Los lodos originados se acumulan en la misma cuba o depósito de decantación, aumentando la heterogeneidad química del mismo. No obstante, los estudios recogen con carácter general la indicación de que los lodos se recogen directamente en la línea de tratamiento, evitando la mezcla con otros residuos.

Analizando la Tabla I.2 pueden apreciarse componentes que son mayoritarios, menores y otros que se encuentran en forma de trazas. Aunque esta sea la clasificación tradicional petrológica, existe una alta variabilidad de porcentajes entre los componentes como para aplicarla. Si podemos apreciar que la cantidad de óxido de calcio (CaO) es el mayor porcentaje del residuo, estando alrededor del 50%. Esto es normal al ser la calcita (CaCO₃) un componente del mármol. Otro componente que aparece con variaciones muy importantes entre muestras sería el MgO. Esto es debido a que dichos lodos proceden de mármoles con cantidades importantes de dolomita (CaMg(CO₃)₂).

En la Tabla I.2 no se aprecia la existencia de elementos tóxicos, considerando que la composición de los lodos residuales es prácticamente la misma que la de la roca elaborada, esto también se indica en varios estudios (Jordán Vidal, 2008; Barragán et al., 2010; Careddu et al., 2014). Marras et al. (2017) establecen una metodología que permite la caracterización del lodo de mármol residual para su reutilización en aplicaciones industriales, demostrando que los residuos de mármol podrían reutilizarse

como materia prima en diferentes procesos industriales sin tratamientos o con tratamientos ligeros.

En la actualidad estos residuos son vertidos a balsas cercanas a las empresas productoras, como podemos apreciar en la Figura I.3, provocando un grave problema de disposición de residuos por un lado, pero cuando el lodo se seca, se crea un polvo muy fino que puede causar graves enfermedades respiratorias, por lo que es necesario desarrollar nuevas aplicaciones que sean tecnológicamente factibles y económicamente viables que concedan un valor agregado a este residuo industrial (Gómez, 1995), aunque las mismas requieran de unas especificaciones concretas en función de la aplicación (Harben, 2005).



Figura I.3. Acumulación de residuos en las proximidades empresas transformadoras del mármol.

Para realizar una estimación a nivel nacional de la cantidad de residuos que se están generando en la industria del mármol, se debería analizar los datos recogidos en la Estadística Minera de España (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2019). En la misma se detalla una producción total de mármol ornamental de 581.634 t, lo que si aplicamos el porcentaje del 25% comentado, hace un total de 145.408,50 t con posibilidad de reutilización. Existe una relación directa y proporcional entre la cantidad de mármol elaborado y el residuo generado.

3. APLICACIONES Y VALORIZACIONES DE LOS LODOS CARBONATADOS

Los residuos del procesamiento de los bloques del mármol están creando graves problemas medio ambientales (Corinaldesi et al., 2010), como infertilidad de la tierra de cultivo, inundaciones de terrenos o daños al ecosistema más cercano a la zona de explotación. Incluso se ha recogido el aumento de los casos de afecciones a la salud en poblaciones cercanas (Kahn et al., 2015).

Nuestro planteamiento es que se consideren como un subproducto de otros procesos industriales, cuestión que ya se ha planteado y estudiado como se puede apreciar en la Tabla I.3, evitando su vertido al medio ambiente. Para analizar sus posibilidades de uso podemos clasificarlos en dos tamaños, residuos gruesos de mármol y residuos de polvo (Akbulut et al., 2007).

Tabla I.3. Aplicaciones y valorizaciones de los residuos de mármol

Referencia	Material	Aplicación	Resultados relevantes
Aruntaş et al., 2010	POLVO	Adición, reemplazo parcial del clínker, hasta el 10% en peso	No afecta al tiempo de fraguado y su proporción aumenta los valores de gravedad específica y disminuyen la superficie específica
Aliabdo et al., 2014	POLVO	Adición al cemento	Mejoras en la resistencia a compresión hasta el 15% de sustitución.
Mashaly et al., 2016	POLVO	Sustitución de cemento	El porcentaje óptimo de lodos de mármol que logran los resultados más adecuados de propiedades físicas y mecánicas en comparación con la mezcla de control es del 20%.
Li et al., 2018	POLVO	Reemplazo volumen de cemento hasta 33%, añadido a pasta de agua/cemento	Mejoras en durabilidad y estabilidad dimensional
Prošek et al., 2020	POLVO	Reemplazo de cemento en pastas cementosas	La formación de una zona de transición débil alrededor de las partículas de mármol limita la capacidad de los lodos de mármol para ser utilizados en compuestos cementoso
Zulcão et al., 2020	POLVO	El reemplazo del 10% de cemento por residuos de procesamiento de piedra ornamental	Reduce los indicadores de impacto ambiental de 7.7 a 9.0%.
Vardhan et al., 2015	POLVO	Adición al mortero, disminución del 10% de cemento	Mejorar la trabajabilidad de la mezcla, sin alterar la resistencia a la compresión de la mezcla
Benjeddou et al., 2020	POLVO	Reemplazo de cemento en morteros	La finura del polvo de mármol residual afecta negativamente a las resistencias a compresión.
Binici et al., 2007	POLVO	Reemplazo de agregados naturales finos por polvo de mármol residual al 15%	Mayor resistencia a la entrada de agua en los hormigones con adiciones que los de control y tenían la mayor resistencia a los sulfatos.

Binici et al., 2008	ARIDO	Reemplazo del 100% de agregados gruesos primarios en hormigón	Mejora de las propiedades que el hormigón de control.
Martins et al., 2014	ÁRIDO	Adición al hormigón sustituyendo áridos naturales	El 20% de adición tiene los resultados más perjudiciales proporcionalmente respecto al conjunto de propuestas y para las propiedades mecánicas estudiadas.
Aliabdo et al., 2014	POLVO	Reemplazo del cemento y de arena en el hormigón	Un 15.0% de reemplazo de cemento o de arena afecta positivamente la resistencia de la unión acero-hormigón.
Alyamaç et al., 2015	POLVO	Reemplazos agregados naturales finos por polvo de mármol residual hasta el 90%	Según la evaluación de viabilidad, se demuestra que utilizar hasta un 40% de polvo de mármol en hormigón es adecuado de acuerdo con los requisitos
Rana et al., 2015	POLVO	Adición al hormigón, disminución del 10% de cemento	Mejora su resistencia a la permeación, la migración de cloruros y la corrosión.
Silva et al., 2014 ²	POLVO	Adición al hormigón, reemplazo de 0, 20, 50 y 100% del volumen agregado total	Influyó negativamente en la trabajabilidad del hormigón
Kore and Vyas, 2016	ARIDO	Reemplazo de agregados naturales del hormigón	mejora las propiedades mecánicas del hormigón, como son la trabajabilidad, permeabilidad y en el caso de la resistencia a la compresión existe una tendencia ascendente hasta el 80%.
Singh et al., 2017 ²	POLVO	Adición al hormigón, reemplazo del peso de cemento	Aumento en las propiedades mecánicas en función del porcentaje de reemplazo y de la relación a/c.
Tekin et al., 2017	POLVO/ ÁRIDO	Reemplazo de agregados naturales del hormigón	Los hormigones que contienen mármol residual al menos igualan o exceden la trabajabilidad y resistencia del tipo de hormigón de control
Selvasofia et al. 2020	POLVO	Adición al hormigón, reemplazo de agregado fino natural	La muestra de hormigón con un 10% de polvo de mármol en todas las mezclas fue óptima. También se determina que el 10% del polvo de mármol presenta mejores propiedades en comparación con las mezclas convencionales
Vardhan et al., 2019	POLVO	Adición al hormigón, reemplazo parcial de agregado fino	El 40% es el nivel de reemplazo óptimo en términos de propiedades de resistencia y durabilidad.
Singhal et al., 2020	POLVO	Sustitución de agregados finos primarios y adición de cenizas volantes al 35% en el hormigón	El porcentaje del 20% de sustitución de agregado fino primario es el óptimo para las propiedades observados.
Buyuksagis et al., 2017	POLVO	Adición a mortero adhesivo disminuyendo aporte de dolomita.	La sustitución del 40% en el mortero es el valor más satisfactorio en el cumplimiento de la normativa.
Uysal and Sumer, 2011	POLVO	Adición en hormigón SCC	El aditivo de polvo de mármol mejora la resistencia de los SCC contra el ataque de sulfatos.
Belaidi et al., 2012	POLVO	Adición en hormigón SCC sustituyendo cemento	Mejora en la trabajabilidad del SCC y la resistencia a los 28 y 90 días indican que incluso con un 40% (puzolana natural + polvo de mármol), se podría lograr una resistencia adecuada
Haddadou et al. 2015	POLVO	Adición en hormigón SCC	Mejora resistencia a compresión con fibras híbridas de polipropileno y de vidrio.
Boukhelkhal et al., 2016	POLVO	Reemplazo parcial de cemento en hormigón SCC	Mejora de propiedades frescas del SCC. Un nivel de reemplazo del 5% obtiene resistencias a compresión similares a la muestra de control.
Sadek et al., 2016	POLVO	Adición en hormigón SCC.	Se puede llegar al 50% en peso del contenido de cemento.
Alyamaç and Ince, 2009	POLVO	Adición en hormigón SCC	La resistencia media de las mezclas de SCC con polvo de mármol fue un 25% superior a la del hormigón de referencia

Choudhary et al., 2020	POLVO	Adición en hormigón SCC sustituyendo cemento	La fusión de polvo de mármol y cenizas volantes dio como resultado un mejor rendimiento mecánico.
Debnath et al., 2021	POLVO	Estabilización de suelos arcillosos	Se observó un aumento de más del triple en la resistencia a la compresión no confinada debido a la adición de polvo de mármol
Karasahin and Terzi, 2005	POLVO	Material de relleno en mezclas asfálticas	Las mezclas de asfalto que contienen polvo de mármol se pueden utilizar directamente en la mezcla sin ningún proceso.
Akbulut and Güner, 2006	ÁRIDO	Adición como agregado y reemplazo de agregado primario en pavimento asfáltico	El porcentaje óptimo de la mezcla es del 4,68%, dentro del cumplimiento de los límites normativos, proponiendo su uso en capas de ligantes de pavimento asfáltico de tráfico ligero a medio.
Singh et al., 2013 ¹	POLVO	Agregado fino y relleno en mezcla asfáltica	Mejores resultados de resistencia del polvo de mármol residual con betún puro que con betún modificado.
Kofteci et Nazary, 2018	POLVO	Agregado fino y relleno en mezcla asfáltica	podrían mejorar algunas propiedades de rendimiento del asfalto de mezcla en caliente, especialmente con un contenido del 25%.
Acchar et al., 2006	POLVO	Adición en material arcilloso hasta el 50% en peso.	Reducción de temperatura de cocción en los procesos de la industria cerámica.
Saboya et al., 2007	POLVO	Adición de polvo de mármol y sustitución de materia prima del ladrillo cerámico	Una composición de materia prima del 15% del contenido de residuos cocida a 850 °C podría usarse a escala industrial para el uso comercial del cuerpo cerámico
Bilgin et al., 2012	POLVO	Adición en ladrillos industriales y reemplazo del mortero de arcilla	Porcentaje óptimo del 10%, mejorando propiedades físicas, químicas y mecánicas.
Munir et al., 2018	POLVO	Adición en ladrillos industriales y reemplazo del mortero de arcilla	El nivel de reemplazo del 15% exhibió requisitos de resistencia satisfactorios.
Aziz et al., 2008	POLVO	Adsorción de iones con polvo de caliza	Es capaz de eliminar más del 90% del metal pesado de una solución de 2 mg/L.
Pehlivan et al., 2009	POLVO	Adsorción de iones Cu(II) y Pb(II) en polvo de dolomita	Las condiciones óptimas se encontraron con una cantidad de adsorbente de 0,2 g, una concentración de (20 ml, 1×10^{-2} M) y un pH de 5.0, tiempo de contacto 50 minutos.
Tozsin, 2016	POLVO	Agente neutralizador de ácido para inhibir el drenaje ácido de minas e inmovilizar metales pesados de los relaves de flotación de cobre	Se eliminó más del 80% en peso de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) del drenaje ácido de minas.

Los residuos gruesos de mármol se pueden añadir como agregados al hormigón, toda vez que existe un paulatino agotamiento de los agregados de canteras o que directamente por parte de las Administraciones Públicas e Instituciones se prohíbe la extracción en los cauces de los ríos. Es por ello que cada vez más se analizan los residuos de la industria de la construcción desde su punto de vista geológico. Varios estudios han demostrado su viabilidad técnica, como es el caso de Soni et al. (2021), que recientemente han analizado las propiedades mecánicas del hormigón con agregados gruesos, obteniendo mejores resultados de resistencia a la compresión en propuestas

de sustitución del 100% de agregado grueso reciclado triturado frente a la utilización de arena natural, recomendando la gradación del tamaño del agregado aportado.

En la perspectiva global de los residuos de la construcción realiza por Silva et al. (2014)¹, entre los que se incluyen los agregados gruesos, establecen la necesidad de una sistematización por la alta variabilidad de los resultados posibles, proponiendo una basada en el rendimiento de agregados reciclados para el uso en hormigón.

La caracterización de los residuos de áridos de mármol de Hebhouh et al. (2011), las hace como sustitutos de agregados naturales en la producción de hormigón. La mejora en la resistencia es muy significativa para el 25%, 50% y 75% de sustitución. La trabajabilidad del hormigón se puede mejorar mediante la cantidad correcta de agua y la dosificación y clasificación de la "arena reciclada" y la "grava reciclada" que pueden proporcionar formulaciones prácticas.

El uso de residuos de mármol y áridos reciclados en la producción de hormigón autocompactante es para Uygunoglu et al. (2014) un condicionante de su trabajabilidad respecto al peso, la forma y la textura de la superficie del agregado. La mezcla de hormigón autocompactante parece ser posible mediante el uso simultáneo de desechos de mármol con un rendimiento mejorado del hormigón fresco y una resistencia mecánica del hormigón sin cambios.

El estudio realizado por Andre et al. (2014) se centra en la durabilidad del hormigón incorporando agregados gruesos procedentes de los residuos de la industria del mármol y sustituyendo los agregados primarios utilizados tradicionalmente, llegando a la conclusión que el hormigón desarrollado tiene características similares a los fabricados con agregados gruesos de basalto, de piedra caliza y de granito, que se utilizan típicamente en la industria de la construcción. Por tanto, su incorporación en el hormigón es perfectamente factible. Sin embargo, se debe tener mucho cuidado en ambientes contaminados con cloruro, donde el agregado de mármol grueso con bajo contenido de alúmina exhibió su peor desempeño.

Incluyendo también escoria de alto horno, Binici et al. (2008) también tratan la durabilidad del hormigón elaborado con áridos reciclados de granito y mármol. Se

encontró que la durabilidad del hormigón hecho con mármol y escoria de alto horno era superior al hormigón de control. Existiendo una unión mucho mejor entre los aditivos y el cemento. Los resultados indican que la adición de mármol y granito al hormigón reduce la profundidad de penetración del cloruro en aproximadamente un 70%. Además, se podría afirmar que la sustitución del mármol, el granito y la escoria de alto horno proporcionó una buena matriz condensada.

El planteamiento de Martins et al. (2014) es utilizar áridos gruesos de mármol de desecho para la sustitución de áridos naturales en el hormigón. Llegan a la conclusión de que su forma, tamaño de partícula y composición química influyen en las propiedades mecánicas y de durabilidad del hormigón. La proporción del 20% de adición tiene los resultados más perjudiciales proporcionalmente respecto al conjunto de propuestas y para las propiedades mecánicas de resistencias a la compresión y a la tracción, módulo de elasticidad y resistencia a la abrasión. Esto puede estar relacionado con la trabajabilidad del hormigón, la relación agua/cemento efectiva y el exceso de agua, lo que puede conducir a una mayor porosidad y debilitar el desempeño del hormigón.

En la revisión dada por Rana et al. (2016) para el uso de agregados gruesos de mármol, consideran que pueden reemplazar completamente los agregados convencionales con una resistencia satisfactoria o mejor. No obstante, son necesarios estudios completos de durabilidad del hormigón y sobre la relación agua/cemento de la mezcla.

La sustitución del agregado grueso convencional en diferentes porcentajes que van del 20 al 100% en peso por agregados de áridos de mármol reciclados es la estrategia de investigación de Kore and Vyas (2016). Se aprecia que la sustitución mejora las propiedades mecánicas del hormigón, como son la trabajabilidad, permeabilidad y en el caso de la resistencia a la compresión existe una tendencia ascendente hasta el 80%. Debido a los resultados satisfactorios en la prueba de abrasión de Los Ángeles, proponen su utilización en trabajo de pavimentación de hormigón. También indica la necesidad de realizar más estudios para conocer la durabilidad de estos hormigones.

Como indican Kore et al. (2020), la sustitución en el hormigón de áridos finos y gruesos por residuos de mármol se puede realizar entre el 50% y el 75%, dependiendo el

rendimiento del origen geológico del agregado grueso y de la distribución del tamaño de partícula del agregado fino que reemplaza el desecho.

Como hemos indicado al principio del apartado, además de la utilización como agregado grueso, los residuos de mármol en forma de polvo tienen también una amplia aceptación, como recogen Odimegwu et al. (2018) que lo incluye en el listado de residuos industriales para el uso de *filler*(relleno) en moteros y hormigones.

Un nivel de reemplazo del 15% de polvo de mármol residual en lugar de arena originaba una mayor resistencia a la entrada de agua en los hormigones con adiciones que los de control, según estudio realizado por Binici et al. (2007), y tenían la mayor resistencia a los sulfatos y una menor reducción de la resistencia a la compresión después de 12 meses de exposición.

La propuesta de Alyamaç et al. (2015) fue la sustitución de arena por polvo de mármol al 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 90% en volumen. En este estudio, el porcentaje del 40% de sustitución es el valor óptimo con el que se mejora las propiedades de trabajabilidad, resistencia y durabilidad respecto al hormigón de referencia. También destaca el estudio, que la trabajabilidad se correlaciona negativamente con el contenido de polvo de mármol, pero que este aspecto se puede corregir con el aporte de aditivos químicos. Tekin et al. (2017) utilizaron tanto agregados gruesos como polvo de mármol residual para la sustitución de agregados naturales y de cemento en la producción de hormigón, añadiendo también cenizas volantes. Los hormigones obtenidos tienen un peso unitario, velocidad de pulso ultrasónico y resistencia a la compresión similares e incluso superiores, al hormigón de control. Vardhan et al. (2019) utiliza el polvo de mármol residual como reemplazo parcial de agregados finos del hormigón. Obtiene que el 40% es el nivel de reemplazo óptimo en términos de resistencia y durabilidad, justificando la densificación de la mezcla por efecto del relleno y la mejora de la capacidad de unión. Asimismo, el análisis microestructural apoya los resultados obtenidos. Selvasofia et al. (2020) realiza la opción más sencilla y rápida que es la sustitución de los agregados finos por el polvo de mármol residual, estudiando la trabajabilidad, la resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción dividida y la resistencia a la flexión con respecto a la edad de curado. El aumento de las proporciones de polvo de mármol residual

conduce a un aumento de las características mecánicas del hormigón. La muestra de hormigón con un 10% de polvo de mármol en todas las mezclas fue óptima. También se determina que el 10% del polvo de mármol presenta mejores propiedades en comparación con las mezclas convencionales. Según Tokyay (2016) la principal razón para utilizar el polvo de mármol en la confección de morteros de cemento y en el hormigón, además de la propia eliminación del residuo, es la mejora que puede aportar a la cohesión del hormigón fresco. Esto es debido a que el polvo de mármol, como agregado fino, tiene una superficie de contacto más elevada que el agregado grueso, por lo que para obtener una trabajabilidad similar se requerirá más aporte de agua por ser mayor su absorción (Corinaldesi et al., 2010).

Además de la influencia negativa en la trabajabilidad, Silva et al. (2014)² también obtuvo que la resistencia a compresión se ve afectada a medida que aumenta la relación de reemplazo de los agregados finos naturales, disminución causada por el aumento de la relación agua/cemento por incorporación de los polvos de mármol. Según Amorim et al. (2012), el contenido de aire y las estructuras de los poros son las características más importantes que influyen en la absorción de agua por parte del polvo de mármol. Una conclusión similar a la presentada por Saha et al. (2021), donde la durabilidad está condicionada por la absorción de agua y la profundidad de carbonatación del porcentaje de polvo de mármol adicionado al hormigón.

Rana et al. (2015) consideran una sustitución del 10% del cemento Portland por polvo de mármol residual en la elaboración de hormigón, donde las partículas del polvo de mármol que son más finas que el cemento ocupan huecos y densifican la matriz de hormigón. La densa microestructura del hormigón así formada mejora su resistencia a la permeación, la migración de cloruros y la corrosión. La mejora en los parámetros de durabilidad indica su idoneidad como aditivo en hormigón, sometido a condiciones climáticas extremas.

Este porcentaje de sustitución del 10% también origina un aumento en la resistencia a la compresión en las muestras de mortero estudiadas, según Singh et al. (2017)², disminuyendo en porcentajes mayores de adición. Justifica este aumento en la resistencia a la compresión debido al efecto de micro relleno de la lechada de mármol y

su disminución en sustituciones superiores al 10% a medida que se reduce la cantidad de aluminato tricálcico -C3A- y silicato bicálcico -C2S- requerida para el proceso de hidratación.

Mashaly et al. (2016) plantean la sustitución del cemento en la producción de hormigón en proporciones que van hasta un 40%. El porcentaje óptimo de lodos de mármol residual que logran los resultados más adecuados de propiedades físicas y mecánicas en comparación con la mezcla de control es del 20%. Indicaron que la absorción de agua y la porosidad aparente aumentaron al aumentar el contenido de mármol, mientras que la densidad y la resistencia a la compresión disminuyeron.

Para Demirel et al., (2018) el efecto de relleno del polvo de mármol residual sobre la hidratación del cemento estaba asociado con la reducción de la porosidad, toda vez que obtuvieron que la porosidad del hormigón disminuyó y los valores de velocidad de pulso aumentaron con el porcentaje creciente de polvo de mármol hasta un 100% como reemplazo de arena.

Otro aspecto a tener en cuenta en la durabilidad y resistencia del hormigón, por ser un material que se utiliza principalmente con refuerzo de barras de acero en su interior, es la afección de la adición del polvo de mármol residual al acero. En este sentido, para Aliabdo et al. (2014) un reemplazo de cemento o de arena hasta un 15% en la elaboración de hormigón afecta positivamente la resistencia de la unión acero-hormigón.

Para la producción de morteros se utiliza el polvo de lodo residual de mármol desde la óptica de material cementante, por lo que en el reemplazo parcial del cemento se varía la superficie específica de las masillas de mármol utilizadas y la tasa de sustitución. Benjeddou et al. (2020) obtuvieron que la finura de la carga influyó fuertemente en la demanda de agua de la mezcla obtenida, y las resistencias a la compresión disminuyeron considerablemente con el aumento de la finura de las mezclas obtenidas. Una tasa de sustitución del 5% logró obtener el mismo rendimiento mecánico del mortero de control.

En el desarrollo de los estudios sobre la utilización del polvo de mármol residual para la obtención de un hormigón más sostenible, se están aplicando las características más beneficiosas de cada residuo. Así, estudios recientes analizan el uso en una misma mezcla de hormigón de cenizas volantes como reemplazo de cemento al 35% y de polvo de mármol residual en el reemplazo parcial de agregado fino primario (Singhal et al., 2020). Se observaron que las propiedades frescas, la resistencia a la flexión y la permeabilidad al agua tomaban valores óptimos con el 20% de sustitución de agregado fino por polvo de mármol residual. Algunos investigadores recogen la posibilidad de sustitución de la dolomita utilizada en los morteros adhesivos por polvo de mármol residual (Buyuksagis et al., 2017). En este caso, el valor del 40% de sustitución es el más satisfactorio en el cumplimiento de los límites normativos. No obstante, el aumento de los porcentajes de polvo de mármol implica un requerimiento mayor de agua por parte del mortero y por consiguiente de la porosidad.

Junto con la adición a hormigones y morteros tradicionales, reduciendo la cantidad de cemento, otra alternativa atractiva del uso del residuo de polvo de mármol es el hormigón autocompactante (SCC). Existe una gran cantidad de publicaciones sobre la relación entre el polvo de mármol y las propiedades frescas, endurecidas, durabilidad y resistencia del SCC.

El efecto del reemplazo del cemento utilizando polvo de mármol residual sobre la resistencia a la compresión en hormigones SCC ha sido informado por varios autores, destacándose que la acción de relleno debido al tamaño de partícula más fino densifica aún más la estructura de los poros para mejorar la resistencia al ataque de sulfatos (Uysal and Sumer, 2011).

Para Alyamaç and Ince (2009) la resistencia está influenciada no solo por la relación agua/cemento y la relación agregado/cemento, sino también por las propiedades de las partículas agregadas, como la clasificación, la textura de la superficie, la forma, la resistencia, la rigidez y el tamaño máximo. En su estudio las mezclas de SCC que contienen polvo de mármol indicaron una resistencia más alta en una proporción determinada de agua/cemento que la mezcla de hormigón tradicional. Además, la

resistencia media de las mezclas de SCC con polvo de mármol fue un 25% superior a la del hormigón de referencia.

Utilizando polvo de mármol residual y puzolana natural Belaidi et al. (2012) plantean hormigones SCC de carácter ternario. En este caso, la resistencia a la compresión se ve mejorada con la utilización de fibras de polipropileno y fibras de vidrio. La resistencia máxima obtenida a los 28 días fue con un 5% de ambas adiciones. También se destaca la mejora de la trabajabilidad del hormigón SCC.

Las propiedades frescas y endurecidas de los hormigones SCC con altas proporciones de adición de polvo de mármol se pueden mejorar con fibras híbridas (Haddadou et al. 2015). Una interesante revisión del uso de los residuos de mármol en hormigón autocompactante basada en las resistencias obtenidas, como agregado y sustituto del cemento es realizada por Tunc (2019). Llega a la conclusión que la resistencia a compresión generalmente aumenta con un mayor uso de mármol de desecho que reemplaza al agregado en el hormigón e incluso en porcentajes de sustitución de hasta el 100%. Sadek et al. (2016) recogen la mejora en estas propiedades mecánicas y de durabilidad del SCC, toda vez que los resultados experimentales indicaron que el porcentaje óptimo de polvos de desecho como aditivos minerales en el SCC es del 50% en peso del contenido de cemento de 400 kg/m³. El uso de este porcentaje logró la mayor resistencia a la compresión con una fluidez satisfactoria sin segregación ni exudado de agua. El principal problema al que se enfrenta esta aplicación es la elevada finura de los polvos de mármol residual. Es por ello que las mezclas que contienen polvos de mármol requieren el uso de superplastificante, de lo contrario se necesitará más cantidad de agua para una trabajabilidad similar, lo que en consecuencia reduce la resistencia.

Recientes estudios indican que el impacto en las propiedades frescas, mecánicas y microestructurales del hormigón SCC de alta resistencia con adición de polvo de mármol residual y cenizas volantes son beneficiosas hasta un porcentaje del 10% y 15% respectivamente. Asimismo, su incorporación reduce la demanda de dosis de superplastificante y mejora la trabajabilidad (Choudhary et al., 2020).

Podemos considerar que en estos estudios la mejora en la resistencia a la compresión tuvo lugar debido a la acción de relleno de poros de las partículas de polvo de mármol. Las partículas de polvo de mármol mejoraron la densidad de empaque al llenar los poros disponibles entre las partículas de arena y cemento.

Junto con la utilización en la producción de moteros y hormigón, dependiendo de su granulometría, también hay un amplio desarrollo investigador como agregados secundarios (reciclados) en la producción de pavimentos asfálticos. Así, Akbulut and Gürer (2006) plantean el uso de diferentes residuos en pavimentos asfálticos, destacando la empleabilidad de los desechos de la industria del mármol, toda vez que el 95% de los materiales de pavimento asfáltico (en peso) consisten en agregados. El porcentaje óptimo de la mezcla es del 4,68%, dentro del cumplimiento de los límites normativos, proponiendo su uso en las capas de ligantes de pavimento asfáltico de tráfico ligero a medio.

Karashin and Terzi (2005) utilizan polvo de mármol residual, obteniendo un contenido óptimo de betún de las mezclas que contenían diferentes proporciones de relleno/betún y de relleno. Los resultados de las pruebas mostraron que a medida que aumenta la relación relleno/betún de la muestra, las deformaciones plásticas disminuyen hasta un 7% de la relación relleno/betún; después de eso, aumenta la deformación plástica. La razón detrás es que cierta cantidad de relleno llena el vacío dentro de la muestra, por lo tanto, aumenta la estabilidad de la muestra, pero después de cierto valor, el material de relleno evita la unión entre los granos y el asfalto; por tanto, se esperan mayores deformaciones plásticas. Las mezclas de asfalto que contienen polvo de mármol se pueden utilizar directamente en la mezcla sin ningún proceso. El mismo planteamiento de utilización de polvo de mármol como agregado en la mezcla asfáltica en caliente realizan Singh et al. (2013), comparando los resultados con otros agregados y con una mezcla sin añadidos. En este estudio se pone el énfasis en el carácter básico, con un mayor contenido de calcio, y ácido, mayor contenido en sílice, de los residuos añadidos, de tal forma que los primeros tienen una mejor unión con el betún puro. Pero con el betún modificado, el porcentaje de mejora en la resistencia y la susceptibilidad a la humedad es más pronunciado en el caso de los agregados silíceos en comparación con los agregados calcáreos. Kofteci et al. (2018) investigaron las propiedades de la mezcla

de asfalto en caliente con materiales de desecho, entre ellos el polvo de mármol residual. Se llevaron a cabo pruebas que incluyen la susceptibilidad a la humedad, la estabilidad Marshall, resistencia a la abrasión, la composición mecánica, la composición mineral y la prueba de propiedades físicas. Además, se investigaron el punto de ablandamiento y las propiedades de penetración de la masilla asfáltica que contiene los materiales de desecho reciclados del estudio. Los resultados indicaron que la mezcla de mármol exhibió un mejor desempeño que otras mezclas, especialmente en un contenido del 25%.

Junto con la utilización de los residuos de mármol en forma de polvo en el sector de la industria del hormigón, mortero y asfalto, también se ha estudiado su aprovechamiento en otros procesos, como es el caso de la fabricación de ladrillos.

Se ha estudiado que el efecto de los lodos del mármol residual y del granito en materiales arcillosos, llegando a incorporar el 50% en peso a los materiales arcillosos no disminuye sus propiedades mecánicas (Acchar et al., 2006). Es interesante destacar que la utilización de las adiciones permite rebajar la temperatura de cocción de los procesos de la industria cerámica.

Saboya et al. (2007) plantean la utilización de diferentes porcentajes de polvo de mármol en la materia prima para la fabricación de ladrillos cerámicos, bajo los requisitos normativos del uso comercial. Con un 15-20% del contenido de residuos en la materia prima de cerámica roja se considera la mejor proporción. Sin embargo, la absorción de agua es una de las propiedades más críticas del ladrillo cerámico y con valores del 20% de adición de polvo de mármol, los resultados son más altos que los permitidos.

Bilgin et al. (2012) adicionaron polvo de mármol residual de diferente tamaño, en proporciones del 0% en peso hasta el 80% en peso del mortero de ladrillo industrial, encontrándose un efecto positivo en la resistencia física, química y mecánica del ladrillo producido. Con un porcentaje del 10% en peso de polvo de mármol a un mortero de ladrillo industrial no se sacrifican las propiedades técnicas del producto final.

Con el objetivo de cumplimiento normativo, otros investigadores como Munir et al., (2018) desarrollaron la opción de incorporar polvo de mármol reciclado en la fabricación

de ladrillos de arcilla cocida, y aunque la adición redujo las resistencias a la compresión y flexión del ladrillo, los que incorporan hasta un 10% de adición de polvo de mármol cumplieron con los requisitos mínimos normativos ASTM de resistencia a la compresión. También resulta interesante, para tener en cuenta la calidad del polvo de mármol reciclado, que la presencia de metales pesados en los ladrillos de control fue mayor que en los ladrillos que incorporan el polvo de mármol reciclado, pero estuvo dentro de los límites del umbral de la EPA de EE. UU. para todos los ladrillos probados.

Recientemente Baghel et al., (2020) proponen la fabricación de ladrillos sostenibles con lechada de mármol y otros componentes, llegando a una adición del 20% de la lechada de mármol, y obteniendo mejor resistencia a la compresión y menor absorción de humedad.

Aprovechando el alto contenido de cal del polvo de mármol, se ha estudiado la eficacia de su utilización para mejorar las propiedades mecánicas de suelos arcillosos (Debnath et al., 2021). Añadiendo polvo de mármol en un rango de 0 a 30% en peso al suelo virgen, la resistencia del suelo aumentó con el aumento del contenido de polvo de mármol y en las primeras etapas del curado.

El uso de los residuos del mármol como carga mineral en pinturas, es una propuesta novedosa y que rara vez se recoge en la literatura científica. El estudio de Tressmann et al. (2020) indica que las pinturas fabricadas con residuos de mármol como pigmento activo pueden cumplir con las especificaciones normativas de pintura económica látex y que se mejoró el desempeño de las pinturas producidas con pigmentos de suelo al incorporar pigmento de mármol residual como carga mineral.

Una síntesis de las diferentes aplicaciones comentadas en esta revisión bibliográfica se puede apreciar en la Figura I.4.

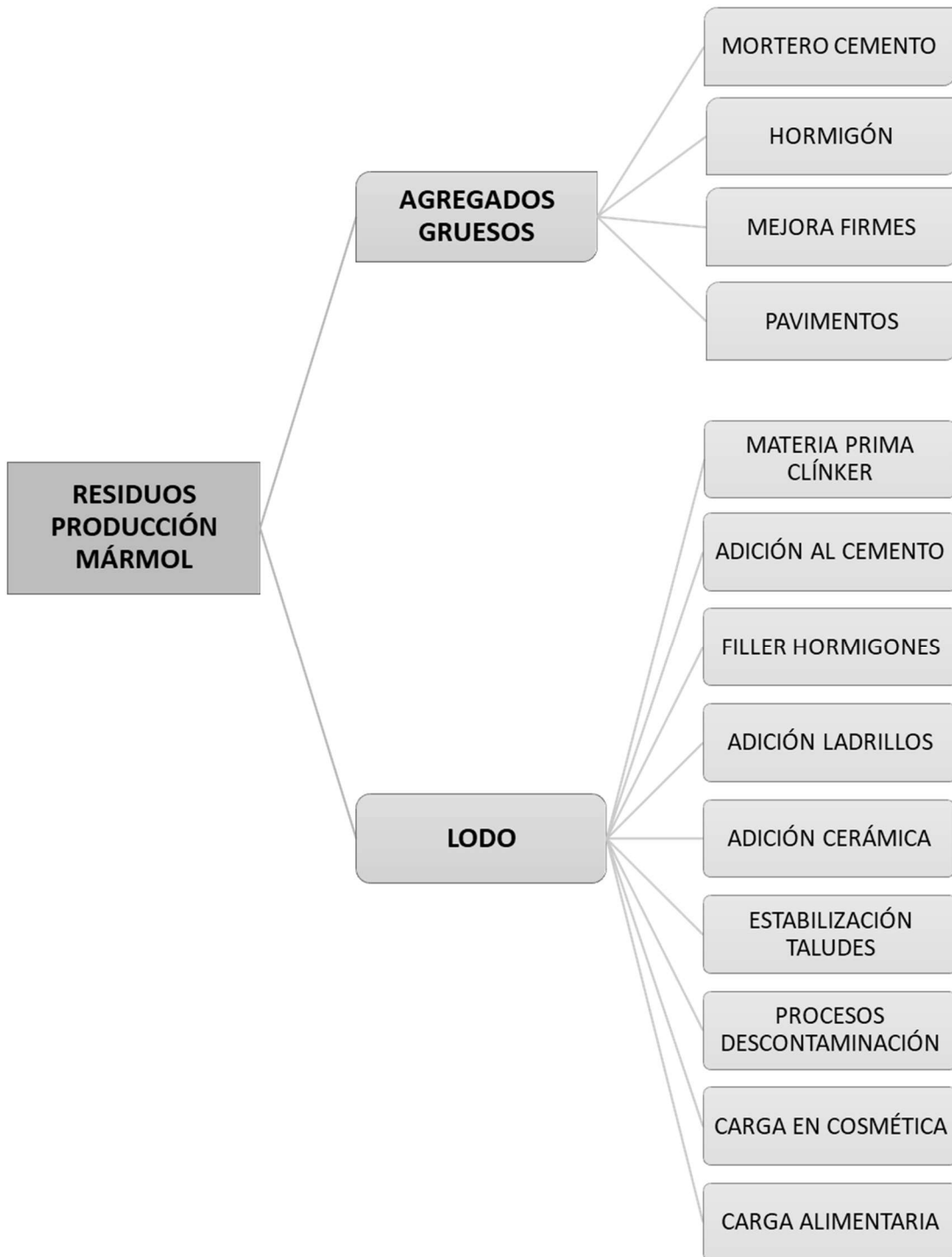


Figura I.4. Aplicaciones de los lodos de mármol según revisión bibliográfica realizada.

3.1. Adsorbente de metales pesados

La adsorción es el método más útil para la eliminación de metales de otros procesos (Boujelben, 2009). Un adsorbente de bajo costo óptimo sería aquel que fuese fácilmente regenerado, se eliminase sin un impacto sustancial al medio ambiente o que fuese un residuo de otro proceso industrial, convirtiéndose entonces en un subproducto.

Además del carbón activo, hoy en día los procesos y materiales de adsorción se han desarrollado bastante, de tal forma, que la búsqueda de adsorbentes de bajo costo con la capacidad de captación de metales se ha intensificado, sobre todo entre materiales de disposición en grandes cantidades locales, componentes minerales, residuos agrícolas o subproductos industriales pueden ser utilizados como adsorbentes de bajo costo. Esto ha llevado a muchos investigadores a buscar sustitutos más baratos como el carbón, las cenizas volantes, gel de sílice, el quitosano, desechos agrícolas, residuos de madera, dolomita y materiales arcillosos (Saxene et al., 2006; Ayoub et al., 2007).

De Gisi et al. (2016) plantean en su revisión de adsorbentes de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales la inclusión del lodo de mármol residual con un porcentaje de eliminación superior al 90%, junto con el polvo de ladrillo y de cemento hidratado. Pehlivan et al. (2009) plantea la adsorción de iones Cu(II) y Pb(II) con polvo de dolomita, siendo un buen ejemplo de propuesta similar al polvo del mármol residual. La capacidad de adsorción de la dolomita fue de 8,26 mg para Cu(II) y 21,74 mg para Pb(II), respectivamente, a partir del cálculo de la ecuación de la isoterma de adsorción.

Aziz et al. (2008) utilizaron diferentes adsorbentes, entre ellos piedra de caliza con un alto porcentaje de CaO (53.52%), consiguiendo la eliminación de más del 90% del metal pesado de una solución de 2 mg/L. Se logró una mayor eliminación a un pH final de 8.5 con la cantidad de piedra caliza por encima de 20 mL (equivalente con 56 gramo). Esto implica que la piedra caliza es un medio importante en el proceso de eliminación.

Tanto la dolomita como la calcita son materiales a base de carbonato que mostraron capacidades de eliminación de metales y aniones muy interesantes. Como es el caso de García-Sánchez and Álvarez-Ayuso (2002) que realizaron estudios de adsorción por lotes y en columna de Zn, Cd y Cr en calcita para determinar su capacidad de retención de

estos elementos comúnmente presentes en los efluentes industriales y para explorar su comportamiento como filtro de purificación en un sistema de flujo continuo.

Considerando las diferentes propuestas de utilización del polvo de mármol residual, nuestra investigación avanzamos en el conocimiento para su posible uso como adsorbente para metales pesados, en concreto, del Cu(II). Desde hace unas décadas ya se establecía que el mecanismo de eliminación real es probablemente una función de la química del agua, el estado del flujo, la textura del material, la composición del material, la carga superficial y posiblemente otros factores (Sasowsky et al., 2000).

Utilizar el lodo residual del mármol como inhibidor del drenaje ácido de minas e inmovilizador de metales pesados de desechos de flotación de cobre, es lo que analiza Tozzin (2016), obteniendo que el valor de pH del lixiviado cambia de 6.5 a 7.8, y las concentraciones de sulfato y hierro disminuyeron de 4558 a 838 mg/L y de 536 a 0.01 mg/L, respectivamente, después de 40 días. Asimismo, se eliminó más del 80% en peso de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) del drenaje ácido de minas.

La difusión intrapartícula y la película fueron los pasos que limitan la velocidad y el proceso de adsorción controlado según Guimarães et al. (2020). Los parámetros termodinámicos que obtuvieron sugieren que la adsorción de Cu (II) en polvo de mármol residual fue un proceso espontáneo. Según los resultados, la eliminación de iones metálicos parece estar controlada tanto por adsorción como por precipitación sobre las partículas superficiales. Los resultados indican que una superficie rugosa de medios sólidos y la presencia de carbonato son beneficiosos en la eliminación de metales pesados del agua. Como el propio CaCO_3 es demasiado estable para ser utilizado directamente para la precipitación química de metales pesados, ya que la adsorción física origina un gran consumo del mismo para una cantidad bastante pequeña de eliminación de metales, se ha investigado la activación mecánica como medio principal de activación de los materiales. Es el caso de (Hu et al., 2017) favorecen la precipitación química de iones de cobre mediante la molienda conjunta de sulfato de cobre en agua con carbonato cálcico utilizando la molienda de bolas con agitación húmeda. Esto originó una tasa de eliminación de cobre muy alta, llegando al 99.76% en soluciones a menos de 0.5 mg/L.

3.2. Adiciones al cemento Portland

Nuestro estudio se centrará en la industria de fabricación del Cemento, cuestión que lleva algunas décadas tratándose en el mundo científico (Ingram and Daugherty, 1991), si bien en los últimos años han surgido investigaciones que se centran en su adición directa a morteros y hormigones, reduciendo la cantidad de cemento a aportar (Ergün, 2011), especialmente hormigones autocompactantes por la característica del polvo de mármol como filler (Topçu et al., 2009; Barragán et al., 2010).

En el ámbito europeo el uso de polvo de piedra caliza como relleno del cemento Portland ordinario está recogido en la normativa técnica de aplicación, teniendo en cuenta que, junto con los beneficios económicos y medio ambientales, existe un aumento de la resistencia a edades tempranas al mejorar la tasa de hidratación de las fases de cemento y reduce el exudado (Moir and Kekham, 1997)

Asimismo, Prošek et al. (2020) analizan el método de sustitución de pasta, donde se agrega el relleno o los desechos sólidos para reemplazar un volumen igual de pasta cementosa (materiales cementosos más agua) sin cambiar la composición de la mezcla y la proporción agua / materiales cementosos de la pasta. Vardhan et al. (2015) reemplaza directamente hasta un 10% de cemento con polvo de mármol sin comprometer las características de la mezcla resultante, ayudando a mejorar la trabajabilidad de la mezcla, y sin alterar la resistencia a la compresión de la misma. Al utilizar este método, se comprueba que la durabilidad y estabilidad dimensional del mortero se puede mejorar significativamente y al mismo tiempo, el contenido de cemento se puede reducir hasta en un 33% (Li et al., 2018).

Otros estudios consideran que la opción de la sustitución de áridos naturales por los agregados de mármol residual en el hormigón fue más adecuada en comparación con la sustitución de cemento (Tunc, 2019). Al añadir el polvo de mármol en el momento de realizar el mortero o el hormigón, se carga a dichas mezclas como complemento de la cantidad de cemento o como sustitución de una parte de éste, pero siempre controlando el porcentaje de sustitución para que no provoque una dosificación de cemento inadecuada, la cual tiene que venir especificada en los códigos normativos.

En la producción de cemento la utilización del polvo de mármol residual se ha estudiado en diferentes investigaciones, mezclando el polvo de mármol al clínker para la obtención de cemento, y variando los porcentajes de reemplazo del clínker. Así, una adición del 10% no afecta al tiempo de fraguado y su proporción aumenta los valores de gravedad específica y disminuyen la superficie específica (Aruntaş et al., 2010).

El producto industrial conocido como Cemento Portland, se constituye principalmente de la molienda de clínker y un regulador de fraguado que generalmente es yeso hidratado. El clínker es el producto de la cocción de la mezcla de arcilla y caliza, por lo que en su constitución aparecen silicatos, aluminatos y ferrito aluminato de cal.

Cualquier adición que se incorpore al cemento debe tener en cuenta los parámetros químicos del cemento. Los estudios sobre las adiciones al cemento se empezaron a realizar a mediados de la década de los cincuenta del siglo pasado, han sido y siguen siendo muy variados en cuanto al objeto a adicionar, como pueden ser la piedra pómez (Hossain et al., 2003), la cáscara de nuez, los residuos de madera y de té (Demirbas y Aslan, 1998), las cenizas volantes (Chindaprasirt et al., 2005), la escoria de alto horno (Puertas, 1993), humo de sílice (Morejon, 2015), diatomita (Degirmenci et al., 2009), y perlita (Erdem et al., 2007), entre otros.

La utilización de puzolanas industriales o naturales en cementos es equivalente al uso general tradicional de cementos Portland CEM II, dentro de un rango de sustitución del 25-60% según algunos autores (Dodson, 1988; Lippiatt et al., 2004; Mihelcic et al., 2007). A medida que el grado de sustitución (puzolana para el cemento Portland) aumenta, las diferencias surgen en la resistencia y durabilidad características del mezclado frente a cementos tradicionales. Otro estudio recoge que la resistencia a compresión del cemento adicionado con polvo de mármol residual aumenta hasta el porcentaje de sustitución del 15% (Aliabdo et al., 2014).

Como la distribución del tamaño de partícula del polvo de mármol es similar a la del cemento, proporciona sitios de nucleación efectivos durante la hidratación del cemento para que se forme el gel CSH (silicato cálcico hidratado). Se ha informado de que, para rellenos con polvo de granito, la mejora de la resistencia es similar (Vijayalakshmi et al., 2013). Choudhary et al. (2016) estudiaron el efecto del relleno de polvo de mármol

residual sobre la hidratación del cemento, obteniendo un aumento de la tasa de hidratación del cemento junto con el calor total de hidratación, observándose un pequeña pero medible aceleración en la hidratación temprana de las fases del clínker. La investigación de Prošek et al. (2020) es esclarecedora en cuanto a los mecanismos de funcionamiento de las partículas de mármol cuando se conforman pastas cementantes, exponiendo que se forma una zona de transición débil alrededor de las partículas de mármol adicionadas, lo que hace disminuir la resistencia a la compresión.

Por tanto, una vez analizados estudios anteriores, se puede considerar que la incorporación de polvo de mármol residual conduce a una mayor tasa de hidratación del clínker y una ganancia de resistencia más rápida. Un aumento en la tasa de hidratación indica que la nucleación de los productos de hidratación en los rellenos conduce a un producto de hidratación distribuido de manera más uniforme en la microestructura y a una utilización eficaz de los granos de cemento. Si bien esto puede no conducir a un aumento inmediato de la resistencia de la pasta, a largo plazo se obtienen resistencias comparables, como ocurre en estudios que han realizado mediciones por encima de los 90 días exigidos por la normativa. Asimismo, los valores negativos o por debajo de los mostrados por la mezcla de control en las resistencias cuando se aumenta el porcentaje conduce a una concentración reducida en comparación con la mezcla de control.

La normativa estatal de Recepción de Cementos RC-16 (Presidencia 2016) designa en su Anejo I, AI.1.2, a los cementos portland con adiciones calizas como CEM II-L y CEM II-LL, en función de si la caliza tiene un contenido en carbono orgánico total menor o igual a 0,5% en masa (L), o menor o igual del 0,2% en masa (LL). En estos tipos de cementos CEM II-L y CEM II-LL, se permite adicionar caliza entre un 6% hasta un 35% del peso de cemento, reduciendo la cantidad de clínker y de energía necesaria para obtener cemento, objetivo principal de las investigaciones que han trabajado con el polvo del mármol.

Para un mayor conocimiento de estas adiciones, la RC-16 se remite a la norma de Cementos de diciembre del 2000 (UNE-EN 197-1), donde establece el cumplimiento de una serie de exigencias para las calizas que se vayan a adicionar para la constitución de Cementos Portland mixtos CEM II, que son:

a) El contenido de carbonato de calcio (CaCO_3), calculado a partir del contenido de óxido de calcio (CaO), no será inferior al 75% en masa.

b) El contenido de arcilla, determinado por el método del azul de metileno conforme a la Norma Europea EN 933-9 será menor de 1,20 g/100 g. Para este ensayo, la caliza estará molida a una finura aproximada de 5000 cm^2/g , determinada como superficie específica conforme a la Norma Europea EN 196-6.

c) El contenido de carbono orgánico total (TOC), determinado conforme al proyecto de Norma Europea prEN 13639:1999, cumplirá uno de los siguientes criterios:

LL: inferior al 0,20% en masa;

L: inferior al 0,50% en masa.

Legalmente la adición de caliza/mármol y concretamente de carbonato de calcio al cemento es viable según las normas nacionales y europeas. El siguiente paso es comprobar la viabilidad técnica de utilizar el residuo del lodo del tratamiento del mármol como adición de caliza para conformar cementos CEM II, e incluso superando los límites especificados en las normas. Científicamente los estudios se han centrado en el uso del polvo de mármol como adición a morteros y hormigones, como hemos indicado anteriormente, y son más escasas las investigaciones como adición al cemento (Aruntaş et al. 2010), o en su caso reduciendo clínker (Shah and Bishnoi, 2015).

La conciencia pública tiene hoy en día un fuerte carácter medio ambiental, que también se han trasladado al sector de la producción de cemento. Esta industria tiene un aporte del 5-7% de las emisiones globales de CO_2 , siendo el proceso de calcinación el que aporta la mitad del CO_2 emitido (Huntzinger et al., 2009; Chen et al., 2010), estimando que 850 kg. de CO_2 son emitidos por cada t de clínker producida (Puertas et al., 2008). Es por ello que es importante centrar los esfuerzos de disminución, no sólo en el citado proceso de calcinación, sino también en el resto de procesos, así como considerar la disminución del consumo de materias primas, ya que para la producción de 1 t de clínker se utilizan 1.7 t de materias primas (caliza, arcilla, etc.).

La generación de residuos por parte del proceso de fabricación del cemento no sólo se centra en la emisión de CO₂, sino que se ha comprobado que una gran cantidad de polvo del horno de cemento se genera, llegando a una proporción del 15-20% (por masa) de la producción de clínker (Van Oss and Padovani, 2002).

Los procesos de metabolismo industrial han sido frecuentes para la industria del cemento, donde se deben conjugar variables de índole económica y medio ambiental para que se puedan llevar a cabo las valorizaciones de residuos, aunque frecuentemente dichas valorizaciones han sido de tipo energético, ejemplo es que en España la sustitución de combustibles fósiles por residuos ha llegado a alcanzar casi el 16% (Oficemen, 2010). La cuantía de clínker necesaria para producir una cantidad dada de cemento puede ser reducida por el uso de materiales suplementarios cementantes tales como cenizas volantes, escoria, y puzolanas naturales. La adición de estos materiales en el cemento no sólo reduce la cantidad de material que se vierte en vertederos, sino que también reduce la cantidad de clínker requerida por t de cemento producido.

Por ello, los substitutos de cemento ofrecen una reducción en los impactos medioambientales y en el coste material de los procesos de construcción, consiguiendo el objetivo de una huella ambiental mejorada (ECTP, 2005).

El principal reto es mantener la igualdad de las actuaciones del material compuesto por la pasta cementante, así como minimizar el impacto ambiental, maximizando el uso de residuos de materias primas y/o la reutilización de aglutinantes como subproductos (Bacarji et al., 2013).

La utilización de materias primas alternativas y de adición es favorecida por las normativas nacional y europea, pero en el caso que nos ocupa, la literatura científica aborda desde hace varias décadas la posibilidad de la utilización de adiciones de caliza al cemento, morteros y hormigón, ahondando en su caracterización y estudio de sus propiedades, pero ha sido en estos últimos años cuando se ha profundizado en el análisis de la adición de residuos al cemento desde la óptica de la reducción de CO₂ (Worrell et al., 2001).

La Asociación Americana de cemento Portland (PCA, 2006) estimó en 2003 que el uso de un simple 2,5% de este material, reduciría los impactos ambientales en las siguientes magnitudes:

- Reducción de materias primas en un 1,6 Mt.
- Reducción del uso de energía de más de 11,8 E Btus
- Reducción de emisiones de CO₂ en más de 2,5 Mt.
- Reducción de polvo de horno de clínker en más de 190.000 t.

Para llevar a cabo el estudio de la reducción del impacto medioambiental en la producción de cemento, se tendría que utilizar la metodología del Análisis de Ciclo de Vida (ACV), aplicado al sistema de producción del cemento de forma completa, considerando un enfoque de cuna a puerta. Para ello, la metodología estándar ISO 14040-2006 se adapta (ISO, 2006) a los objetivos de este tipo de evaluación.

Los datos primarios sobre el consumo de energía y las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) durante el corte de piedra de mármol, el transporte y la fabricación de cemento son los recogidos directamente en las fábricas objeto de estudio, y se complementan con datos de la media europea de la base de datos Ecoinvent, con la utilización de un software comercial (Goedkoop et al., 2008), que es una de las metodologías más utilizadas y aceptadas en Europa.

Esta justificación ambiental está dentro de las conclusiones que plantean otros estudios sobre el reemplazo de cemento por residuos de procesamiento de piedra ornamental (Zulcão et al., 2020), de tal manera que el reemplazo del 10% de cemento por dichos residuos reduce los indicadores de impacto ambiental de 7.7 a 9.0%. Como veremos en el Capítulo IV, los resultados de nuestro estudio están dentro de estos intervalos dentro de la categoría de calentamiento global y reducción de GEI.

4. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El trabajo de investigación que se ha realizado en esta Tesis tiene como objetivo principal proponer el empleo del lodo residual procedente del tratamiento de mármol ornamental, como subproducto de diferentes aplicaciones industriales, como adsorbente de metales pesados y en la composición de cemento.

Los objetivos específicos que se pretenden alcanzar son:

1. Eliminación de metales pesados Cu(II) de las aguas mediante el uso del lodo residual de mármol.

En esta parte de la memoria se propone el empleo del lodo residual de mármol para la retirada del metal Cu(II) de las aguas mediante adsorción selectiva. Para ello, el estudio de las diferentes variables operacionales intervinientes es necesario, así como la propuesta del mecanismo de actuación del material. Con el fin de permitir el escalado del proceso, se ha llevado a cabo también el estudio del proceso en régimen dinámico.

2. Creación de pasta cementante a partir de la sustitución por lodo residual de mármol de los constituyentes del cemento.

El segundo objetivo de la presente Tesis Doctoral es llevar a cabo la utilización del lodo residual para crear una pasta cementante con clínker y yeso, como retardador del fraguado. Es un requisito para la validez tecnológica de la propuesta el cumplimiento de los valores y procedimientos establecidos en la normativa de calidad, para lo cual se han realizado los ensayos correspondientes de las normas UNE-EN 196-1 y UNE-EN 196-3, como son la determinación de consistencia normal, el principio y fin de fraguado, la estabilidad de volumen y los ensayos de resistencia a flexo-tracción y a compresión.

3. Valoración medioambiental de la utilización del lodo de mármol en la fabricación de eco-cementos.

En este objetivo se procede a cuantificar las mejoras ambientales en la fabricación del cemento tradicional Portland cuando se incluye en su producción el lodo residual de mármol. Se analizan diferentes estrategias de reducción de los impactos ambientales en

función de los escenarios de producción considerados. Los aspectos que se han analizado están referidos al consumo de combustibles fósiles y de materias primas, emisiones atmosféricas y residuos sólidos, medidos a través del potencial de calentamiento global y la demanda de energía primaria. Para ello se ha utilizado la metodología de Análisis de Ciclo de Vida (ACV).

5. REFERENCIAS

Acchar, W., Vieira, F., Hotza, D. (2006) Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Materials Science and Engineering*, **419**: 306–309.

Andre, A., Brio, J., Rosa, A., Pedro, D. (2014) Durability performance of concrete incorporating coarse aggregate from marble industry waste. *Journal Cleaner Production*, **65**: 389–396.

Akbulut, H., Gürer, C. (2007) Use of aggregates produced from marble quarry waste in asphalt pavements. *Building and Environment*, **42**: 1921-1930.

Aliabdo, A.A., Elmoaty, A.E.M.A., Auda, E.M. (2014) Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete. *Construction and Building Materials*, **50**: 28-41.

Alier, J. M. (2007), El ecologismo popular. *Ecosistemas*, **16**(3): 148-151.

Amorim, P., Brito, D.J., Evangelista, L. (2012) Concrete made with coarse concrete aggregate: influence of curing on durability. *ACI Material Journal*, **109**(2):195-204.

Alyamaç, K. E., Ince, R. (2009) A preliminary concrete mix design for SCC with marble powders. *Construction and Building Materials*, **23**(3): 1201-1210.

Alyamaç, K.E., Aydin, A.B. (2015) Concrete properties containing fine aggregate marble powder. *KSCCE Journal of Civil Engineering*, **19**: 2208-2216.

Almeida, N., Branco, F., Brito, J., Santos, J. (2007) High-performance concrete with recycled Stone slurry. *Cement and Concrete Research*, **37**: 210-220.

Aruntaş, H.Y., Gürü, M., Dayi, M., Tekin, I. (2010) Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials and Design*, **31**: 4039-4042.

Aziz, H. A., Adlan, M. N., Arifin, K. S. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresouce Technology*. **99**, 1578–1583.

Bacarji, E., Toledo Filho, R.M., Koenders, E. (2013) Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. *Construction and Buildings Materials*, **45**:1-10.

Bailey, S. E., Olin, T. J., Brica, R. M., Adrin, D. D. (1999) A review of the potential low-cost sorbents for heavy metals. *Water Resource*, **33**, 2469–2479.

Batstone, R., Smith, J. E., Wilson, D., Dickson, W., Bonilla Domínguez, U., Vasquez Garcia, J., et al. (1989) Safe disposal of hazardous waste; the special need and problems of developing countries. Ed. Ministerio de Energía y Minas, Lima.

Barragán, B., Valdez, P., Girbes, I., Shuttleworth, N., Cockburn, A. (2010) Uso de residuos de la industria del mármol como filler para la producción de hormigones autocompactantes. *Materiales de Construcción*, **61**(301): 61-76.

Belaidi, A., Azzouz, L., Kadri, E., Kenai, S. (2012) Effect of natural pozzolana and marble powder on the properties of self-compacting concrete. *Construction and Buildings Materials*, **31**: 251-257.

Benjeddou, O., Alyousef, R., Mohammadhosseini, H., Soussi, C., Khadimallah, M. A., Alabduljabbar, H., Tahir, M. M. (2020) Utilisation of waste marble powder as low-cost cementing materials in the production of mortar. *Journal of Building Engineering*, **3**: 101642.

Bilgin, N., Yeprem, H.A., Arslan, S., Bilgin, A., Günay, E., Marsoglu, M. (2012) Use of waste marble powder in brick industry. *Construction and Buildings Materials*, **29**: 449-457.

Binici, H., Kaplan, H., Yilmaz, S. (2007) Influence of marble and limestone dusts as additives on some mechanical properties of concrete. *Scientific Research and Essays*, **2**(9): 372-379

Binici, H., Shah, T., Aksogan, O., Kaplan, H. (2008) Durability of concrete made with granite and marble as recycle aggregates. *Journal of Materials Processing Technology*, **208**(1-3): 299-308.

Boujelben, N., Bouzid, Z. Elouear, J. (2009). Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 376–382.

Boukhelkhal, A., Azzouz, L., Belaiïdi, A.S.E., Benabed, B. (2016) Effects of marble powder as a partial replacement of cement on some engineering properties of self-compacting concrete. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **30**: 2405-2419.

Bustillo, M., Calvo, J.P. y Fueyo, L. (2001) Rocas Industriales. Tipología, aplicaciones en la construcción y empresas del sector. Ed. Rocas y Minerales, Madrid.

Buyuksagis, S. I., Uygunoglu, T., Tatar, E. (2017) Investigation on the usage of waste marble powder in cement-based adhesive mortar. *Construction and Buildings Materials*, **5**: 734-742.

Careddu, N., Marras, G., Siotto, G. (2014) Recovery of sawdust resulting from marble processing plants for future uses in high value added products. *Journal of Cleaner Production*, **84**: 533-539

Carneros Gómez, M. (2007). Utilización de residuos de mármol para la fabricación de materiales de construcción. Ed. Universidad de Jaén.

Castaño Domene R. (2011) Propuesta de instalación para la recuperación de lodos procedentes del mecanizado del mármol. Trabajo Fin de Máster. Ed. Universidad de Almería.

Chen C., Habert G., Bouzidi Y., Julien A. (2010) Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, **18**: 478-485.

Chindapasirt, P., Jaturapitakkul, C., Sinsiri, T. (2005) Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size blended cement paste. *Cement and Concrete Composite* **27**: 425–428

Choudhary, A., Shah, V., Bishnoi, S. (2016) Effect of low cost fillers on cement hydration. *Construction and Building Materials*, **124**: 533-543.

Choudhary, R., Gupta, R., Nagar, R., Jain, A. (2020) Mechanical and abrasion resistance performance of silica fume, marble slurry powder, and fly ash amalgamated high strength self-consolidating concrete. *Construction and Building Materials*, 121282. (In press)

Corinaldesi, V. Moriconi, G., Naik, T.R. (2010) Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, **24**(1): 113-117.

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2016) Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, **9**: 10-40.

Degirmenci, N., Yılmaz, A. (2009) Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortar. *Construction and Building Materials*, **23**: 284–288.

Demirbas A., Aslan A. (1998) Effects of ground hazelnut shell, wood and tea waste on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research*, **28**: 1101–1104.

Demirel, B., Alyamaç, K. E. (2018) Waste marble powder/dust, Editor(s): Rafat Siddique, Paulo Cachim, In: Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, *Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, Woodhead Publishing, 181-197

Dodson, V.H. (1988) Low cement/high fly ash concretes: their properties and response to chemical admixtures. En: McCarthy GJ, Glasser FP, Roy DM, Hemmings RT, editors.

Fly ash and coal conversion by-products: characterization, utilization and disposal IV. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **113**: 199–207.

El-Haggar, Salah M. (2007) Chapter 10 - Sustainability of Industrial Waste Management in *Sustainable Industrial Design and Waste Management*. Academic Press, 307-369.

Erdem, T., Meral, C., Tokyay, M., Erdogan, T. (2007) Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements. *Cement and Concrete Composite*, **29**: 13–21.

Ergün, A. (2011) Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, **25**: 806-812.

European Construction Technology Platform (ECTP). (2005) Strategic Research Agenda for the European Construction Sector. Achieving a sustainable and competitive construction sector by 2030.

García-Sánchez, A., Álvarez-Ayuso, E. (2002) Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering*, **15**(7): 539-547.

Gómez, C. (1995) La industria del mármol en Almería. Ed. Universidad de Almería.

Goedkoop, M., Oele, M., Schryver, A., Vieira, M. (2008) SimaPro7 Database Manual. Methods library. PRé Consultants, the Netherlands.

Guimarães, T. Paquini, L. D., Lyrio Ferraz, B. R., Roberto Profeti, L. P., Profeti, D. (2020) Efficient removal of Cu(II) and Cr(III) contaminants from aqueous solutions using marble waste powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8** (4): 103972

Haddadou, N., Chaid, R., Ghernouti, Y., Adjou, N., Bouzoualegh, M. (2015). Fresh and hardened properties of self-compacting concrete with different mineral additions and fibers. *Journal of Building Materials and Structures*, **2**(2): 41-50.

Harben, P. W. (2005) The Industrial Minerals HandyBook – A Guide to Markets, Specifications & Prices. Ed. Metal Bulletin Store, 78-92, London.

Hebhoub, H., Aoun, H., Belachia, M., Houari, H., Ghorbel, E. (2011) Use of waste marble aggregates in concrete. *Construction and Building Materials*, **25**(3): 1167-1171.

Hossain KMA. (2003) Blended cement using volcanic ash and pumice. *Cement and Concrete Research*, **33**: 1601–1605.

Hu, H., Li, X., Huang, P., Zhang, Q., Yuan, W. (2017) Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. *Journal of Environmental Management*, **203**(1): 1-7

Huang, Y., Bird, R., Heidrich, O. (2007) A review of the use of recycled solid waste materials in asphalt pavements. *Resources, Conservation and Recycling*, **52**(1): 58–73.

Huntzinger D. H., Eatmon T. D. (2009) A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, **17**: 668-675.

Ingram, K., Daugherty, K. (1991) A review of limestone additions to Portland cement and concrete. *Cement & Concrete Composites*, **13**: 165-170.

International Organization for Standardization. (2006) ISO 14040: environmental management – life cycle assessment – principles and framework. Geneva. Switzerland.

Jordán Vidal, M. M., (2008). Aplicación del residuo polvo de mármol en cerámica estructural. Ed. Universitas Miguel Hernández. Elche.

Khan, J., Amin, Z., Khan, B. T., Rehman, F., Ahmad, Z., Shams, W. A. (2015). Burden of marble factories and health risk assessment of kidney (renal) stones development in district Buner, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Expert Opinion Environmental Biology*, **4**(2): 2.

Karasahin, M., Terzi, S. (2005) Evaluation of marble waste dust in the mixture of asphaltic concrete. *Construction and Building Materials*, **2**: 616-620.

Kofteci, S., Nazary, M. (2018) Experimental study on usability of various construction wastes as fine aggregate in asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, **185**: 369-379.

Kore, S.D., Vyas, A.K. (2016) Impact of marble waste as coarse aggregate on properties of lean cement concrete. *Case Studies in Construction Materials*, **4**: 85-92.

Kore, S.D., Vyas, A.K., Kabeer, K.I. (2020) A brief review on sustainable utilisation of marble waste in concrete. *International Journal of Sustainable Engineering*, **13**(4): 264-279.

Li, L. G., Huang, Z.H., Tan, Y.P., Kwan, A.K.H., Liu, F. (2018) Use of marble dust as paste replacement for recycling waste and improving durability and dimensional stability of mortar. *Construction and Building Materials*, **166**: 423-432.

Lippiatt B, Ahmad S. (2004) Measuring the life-cycle environmental and economic performance of concrete: the BEES approach. En: *International workshop on sustainable development and concrete technology*. Beijing; May 20–21.

Martins, P., Brito, J., Rosa, A., Pedro, D. (2014) Mechanical performance of concrete with incorporation of coarse waste from the marble industry. *Materials Research*, **17**(5): 1093-1101.

Marras, G., Bortolussi, A., Peretti, R., Careddu, N. (2017) Characterization methodology for re-using marble slurry in industrial applications. *Energy Procedia*, **125**: 656-665.

Marras, G., Careddu, N. (2018) Sustainable reuse of marble sludge in tyre mixtures. *Resources Policy*, **59**: 77-84.

Mashaly, A.O, El-Kaliouby, B.A., Shalaby, B.N., El-Gohary, A.M., Rashwan, M.A. (2016) Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks. *Journal of Cleaner Production*, **112**(1): 731-741.

Mihelcic, J., Eatmon, T., Harris, R., Muga, H. (2007) Engineering sustainable construction materials for the developing world: a meta-discipline approach to engineering education. *The International Journal of Engineering Education*, **23**(6): 1116–1125.

Ministerio de la Presidencia. (2016) Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos RC-16. Boletín Oficial del Estado. **15**, 45755-45824.

Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (2019) Estadística Minera de España. Recuperado 16/11/2020 de: <https://cutt.ly/Xig46XV>

Moir, G., Kelham, S. (1997) Developments in manufacture and use of Portland limestone cement. V.M. Malhotra (Ed.), *Proceedings of High-Performance Concrete*, ACI SP-172, American Concrete Institute, Detroit, MI, 797-819.

Morejon Salup, Lurdes Laura (2015). Morteros de cemento con adiciones de humo de sílice y nanosílice. Tesis (Master), E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos (UPM).
document_url: <https://cutt.ly/Zjg7wYC>

Munir, M. J., Kazmi, S.M.S, Wu, Y., Hanif, A., Khan, M.U.A. (2018) Thermally efficient fired clay bricks incorporating waste marble sludge: An industrial-scale study. *Journal of Cleaner Production*, **174**: 1122-1135

Navarro, R., Cruz, A., Arriaga, L. y Baltuille, J.M. (2017) Caracterización de los principales tipos de mármol extraídos en la comarca de Macael (Almería, sureste de España) y su importancia a lo largo de la historia. *Boletín Geológico Minero*, **18**(2): 4-6.

Odimegwu, T.C., Zakaria, I., Abood Abayati, M.M., Ibearugbulem, O. (2018) The use of industrial wastes as filler in concrete/mortar: A critical review. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **1**(15): 5987-5996.

Oficemen. Anuario 2010. Madrid.

Pehlivan, E., Özkan A.M., Dinç, S., Parlayici S. (2009) Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*. **167**, 1044-1049.

Portland Cement Association (2006). Concrete Thinking for a Sustainable World. Web: <http://www.cement.org/concretethinking/>

Prošek, Z., Nežerka, V., Tesárek, P. (2020) Enhancing cementitious pastes with waste marble sludge. *Construction and Building Materials*, **255**: 119372.

Puertas, F. (1993) Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Materiales de Construcción*, **43**(229): 37-48.

Puertas F., García-Díaz I., Barba A., Gazulla M. F., Palacios M., Gómez M. P., Martínez-Ramírez S. (2008). Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cement & Concrete Composites*, **30**: 798-805.

Rana, A., Kalla, P., Csetenyi, L.J. (2015) Sustainable use of marble slurry in concrete. *Journal Cleaner Production*, **94**: 304-311.

Rana, A., Kalla, P., Verma, H., Mohnot, J. (2016) Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. *Journal of Cleaner Production*, **135**: 312-331.

Rodrigues, R., de Brito, J., Sardinha, M. (2015) Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge. *Construction and Building Materials*, **77**: 349-356.

Saboya, F., Xavier, G., Alexandre, J. (2007) The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. *Construction and Building Materials*, **2**:15-90

Sasowsky, I. D., Foos, A., Miller, C. M. (2000) Lithic controls on the removal of iron and remediation of acidic mine drainage. *Water Research*, **34**(10): 2742–2746.

Selvasofia, S.D., Dinesh, A., Sarath Babu, V. (2020) Investigation of waste marble powder in the development of sustainable concrete. *Materials Today: Proceedings*. (In press)

Shah V., Bishnoi S. (2015) Use of Marble Dust as Clinker Replacement in Cements. In: Matsagar V. (eds) *Advances in Structural Engineering*. 1717-1724. Springer, New Delhi.

Shahul H. (2009) Properties of green concrete containing quarry rock dust and marble sludge powder as fine aggregate. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **4**(4):83-

Sigüenza Amichis, F. (2000) "La extracción del mármol en las canteras de Macael". *El sector industrial en la economía de Almería: III Jornadas sobre economía en Almería* (Almería, noviembre de 1997) Ed. Instituto de Estudios Almerienses.

Silva, D., de Brito, J., Dhir, R.K. (2014) Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production. *Construction and Building Materials*, **65**: 201-217.

Silva, D., Gameiro, F., Brito, D.J. (2014) Mechanical properties of structural concrete containing fine aggregates from waste generated by the marble quarrying industry. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **2**(6):04014008

Singh, M., Kumar, P., Maurya, M. R. (2013) Strength characteristics of SBS modified asphalt mixes with various aggregates. *Construction and Building Materials*, **4**: 815-823.

Singh, M., Srivastava, A., Bhunia, D. (2017) An investigation on effect of partial replacement of cement by waste marble slurry. *Construction and Building Materials*, **134**: 471-488.

Singhal, V., Nagar, R., Agrawal, V. (2020) Use of marble slurry powder and fly ash to obtain sustainable concrete. *Materials Today: Proceedings*, **4**(3): 975-981.

Tekin, I., Durgun, M.Y., Gencil, O., Bilir, T., Brostow, W., Lobland, H.E.H., (2017) Concretes with synthetic aggregates for sustainability. *Construction and Building Materials*, **133**: 425-432.

Tokyay, M. (2016) Cement and concrete mineral admixtures. Boca Raton. Ed. Taylor & Francis.

Topçu, I., Bilir, T., Uygunoglu, T. (2009) Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **23**: 1947-1953.

Tozsın, G. (2016) Inhibition of acid mine drainage and immobilization of heavy metals from copper flotation tailings using a marble cutting waste. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, **23**(1): 1-6.

Tressmann, D.M.G.A., Pedroti, L.G., de Carvalho, A.F, Ribeiro, J.C.L., de Paula Cardoso, F., Lopes, M.M.S., de Oliveira, A.F., Ferreira, S.O. (2020) Research into the use of marble waste as mineral filler in soil pigment-based paints and as an active pigment in waterborne paints. *Construction and Building Materials*, **21**: 117976

Tunc, E.T. (2019) Recycling of marble waste: A review based on strength of concrete containing marble waste. *Journal of Environmental Management*, **231**: 86-97.

UNE-EN 197-1. Cemento. Parte 1: composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. AENOR (2000)

Uysal, M., Sumer, M. (2011) Performance of self-compacting concrete containing different mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, **2**(11): 4112-4120.

Vadillo, L., López, C., González, A., Navarro, E., & Vázquez, A. (1995) Manual de reutilización de residuos de la industria minera, siderometalúrgica y termoeléctrica. Ed. Instituto Geológico y Minero de España.

van Oss H.G., Padovani A.C. (2003) Cement manufacture and the environment, part II: environmental challenges and opportunities. *Journal of Industrial Ecology*, **7**(1): 93–127

Vardhan, K., Goyal, S., Siddique, R., Singh, M. (2015) Mechanical properties and microstructural analysis of cement mortar incorporating marble powder as partial replacement of cement. *Construction and Building Materials*, **9**: 615-621.

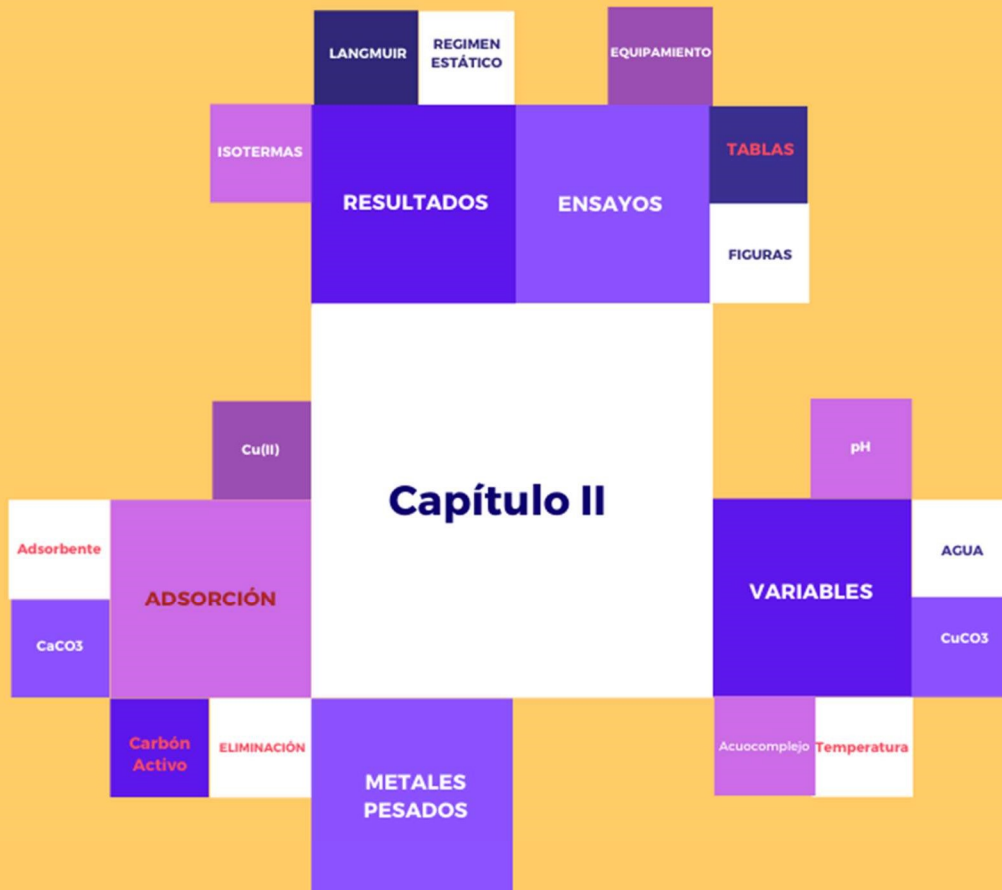
Vardhan, K., Siddique, R., Goyal, S. (2019) Strength, permeation and micro-structural characteristics of concrete incorporating waste marble. *Construction and Building Materials*, **23**: 45-55.

Vijayalakshmi, M, Sekar, A.S.S., Prabhu, G.G. (2013) Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste, *Construction and Building Materials*, **46**: 1-7.

Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., Meida, L.O. (2001) Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry. *Annual Review of Energy and the Environment*, **26**(1): 303-329.

Zulcão, R., Calmon, J. L., Rebello, T. A., Vieira, D. R. (2020) Life cycle assessment of the ornamental stone processing waste use in cement-based building materials. *Construction and Building Materials*, **257**: 119523





CAPITULO II

LODOS RESIDUALES DE MÁRMOL COMO ADSORBENTES DE METALES PESADOS

1. ADSORBENTES UTILIZADOS EN LA ACTUALIDAD

La adsorción es el proceso mediante el cual un sólido poroso (a nivel microscópico) es capaz de retener partículas de gas en su superficie tras entrar en contacto con éste (Adamson, 1990). La adsorción es un proceso exotérmico y se produce por tanto de manera espontánea si el adsorbente no se encuentra saturado (Atkins, 1991). Para estos procesos, resultan interesantes materiales con una gran superficie interna, (y por lo tanto poco volumen) ya sea en polvo o granular, como el carbón activo, y llevan asociados otros fenómenos de transporte de material, como el macro transporte y micro transporte de los reactivos (Lowell, 2004).

El carbón activado es el material más usado en los procesos de adsorción. Este material se caracteriza por presentar un alto poder de adsorción, como resultado, entre otras características, de una importante y variada red de poros. Podemos definir un carbón activado como un material que se ha fabricado a partir de una materia prima de elevado contenido en carbono y mediante un proceso de activación específica se desarrolla su estructura porosa. La materia prima para la preparación de estos materiales es muy variada, abarcando desde turba, lignito, hulla, breas, huesos de aceituna, cáscaras de fruta, así como a partir de diversos polímeros sintetizados artificialmente. Una de las características más importantes de los carbones es su estructura porosa, la cual se debe a la presencia de pequeñas láminas de grafito con numerosos defectos estructurales, y apiladas de forma muy desordenada (Martín, 1990). Los huecos que quedan entre el entrecruzamiento de dichas láminas constituyen la porosidad del carbón (Stoeckli, 1990), siendo ésta la responsable de su superficie y de su aplicación como adsorbente universal.

Además del carbón activo (Dias et al., 2007), hoy en día los procesos y materiales de adsorción se han desarrollado de tal forma, que la búsqueda de adsorbentes de bajo costo con la capacidad de captación de metales se ha intensificado, sobre todo entre materiales de disposición en grandes cantidades locales, componentes minerales, residuos agrícolas o subproductos industriales pueden ser utilizados como adsorbentes de bajo costo. Esto ha llevado a muchos investigadores a buscar sustitutos más baratos

como el carbón, las cenizas volantes, gel de sílice, el quitosano, desechos agrícolas, residuos de madera, dolomita y materiales arcillosos (Saxene et D'Souza, 2006).

La adsorción es el método más útil para la eliminación de metales de otros procesos (Boujelben et al., 2009). Un adsorbente de bajo costo óptimo sería aquel que fuese fácilmente regenerado o que se eliminase sin un impacto sustancial al medio ambiente (Abas et al., 2013). Se han publicado diferentes revisiones sobre utilización de adsorbentes naturales y sintéticos y sus posibles aplicaciones para la eliminación de metales (Bailey et al., 1999), en nuestra investigación aplicamos el polvo procedente del lodo residual de mármol para el tratamiento de adsorción del metal pesado Cu (II). En la Tabla II.1 se presenta una revisión sobre la utilización de polvo de mármol como material adsorbente de algunos metales pesados. Así, Raklami et al. (2021) proponen la restitución de suelo contaminados con metales pesados a través de la combinación de lodos de fosfato, residuos de mármol y microorganismos, lo que se denomina estrategia de recuperación natural asistida. En esta propuesta los materiales inorgánicos favorecen la producción de prolina, lo que permite mejorar la tolerancia de las plantas a la toxicidad de los metales pesados. Alwared et al. (2019) utilizaron polvo de mármol para la eliminación competitiva de iones plomo, cobre y cadmio mediante flotación. Obtuvieron que la capacidad máxima de adsorción fue 24,695, 19,4675 y 7,91 mg/g de mármol seco dentro de un tiempo de contacto de 90 minutos a pH 5-6 y la máxima eficiencia de remoción obtenida por flotación por sorción en un tiempo relativamente corto en un solo sistema fue de aproximadamente 99,95%, 84,58 % y 78,697% para los iones Pb (II), Cu (II) y Cd (II), respectivamente, también, los resultados muestran que la eficiencia de eliminación disminuyó en el sistema binario y ternario en comparación con el sistema de un solo componente. Wazwaz et al. (2019) hicieron diferentes propuestas de tierras, mármol puro, mármol impuro y mezcla de mármol y granito para la adsorción de diferentes metales pesados. Los adsorbentes propuestos se colocaron en una concentración de 10 g por 200 mL de agua con una concentración conocida de metal pesado, a temperatura ambiente durante una hora. El denominado mármol impuro indica que se trata del lodo producido en las factorías de mármol. Para el mismo, los porcentajes de adsorción de Cobre son del 91.40%, frente al mármol puro que es del 92.29%. Farmaki et al. (2018) establecieron que respecto al tamaño de la partícula del

adsorbente no se observaban diferencias significativas en la adsorción, excepto en el caso de Cd y Zn en concentraciones de solución más altas, y Pb en concentraciones bajas. Sin embargo, las diferencias observadas no indican que en ningún caso la fracción más gruesa presente el peor comportamiento. En contraste, las fracciones más gruesas exhiben en la mayoría de los casos un desempeño satisfactorio, comparable la de los más finos. Careddu et Dino (2016) hacen un estudio pormenorizado de los distintos lodos residuales obtenidos del procesamiento de piedras ornamentales, clasificándolos en dos tipos, provenientes de rocas carbonatadas y de rocas silicatadas. En estos últimos se encuentra un alto contenido de metales pesados, no siendo propuestos como posibles adsorbentes de metales pesados. Javed et al. (2016) utilizaron residuos de mármol para sintetizar zeolita una vez que se utilizó como adsorbente en la eliminación de metales inorgánicos en aguas residuales. La eficiencia de eliminación óptima se determina a 50 mg/L y los resultados muestran un rendimiento de zeolita sintetizada con polvo de mármol mayor que la zeolita natural, llegando al 99.29% de adsorción en el caso del cobre. Tozsín (2016) planteó la inhibición del drenaje ácido de minas y la inmovilización de los metales pesados de los relaves de flotación de cobre, utilizando para ello desechos del corte de mármol. En este sentido, los resultados mostraron que el valor de pH del lixiviado cambió de 6.5 a 7.8, y las concentraciones de sulfato y hierro disminuyeron de 4558 a 838 mg/L y de 536 a 0.01 mg/L, respectivamente, después de 40 días. Los desechos de corte de mármol también eliminaron más del 80% en peso de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) del drenaje ácido de las minas generados por los relaves de flotación de cobre. Ghazy et al. (2015) aplicaron polvo de mármol a diferentes tipos de aguas con una concentración de 20 mgL⁻¹ de ion Cd²⁺, los valores más bajo de recuperación se dieron en agua de río. Asimismo, indicaron que los iones cadmio eran retenidos esencialmente por el sorbente del polvo de mármol y no eran lixiviados por los ácidos debido a la solubilidad del adsorbente. Esto permitiría que los desechos sólidos cargados de metal podrían solidificarse a una forma ambientalmente segura, cumpliendo así el doble objetivo del tratamiento del agua y la eliminación de desechos sólidos. Ramavandi et al. (2014) aplicaron el modelo de Taguchi para optimizar la adsorción de soluciones acuosas de fluoruro mediante polvo de mármol. Observaron que el parámetro menos influyente en el proceso de adsorción estaba asociado al pH de la solución.

Tabla II.1. Revisión de artículos sobre adsorbentes.

Referencia	Adsorbente	Metales	Rendimiento
Raklami et al., 2021	Desechos de mármol	Zn, Cu, Pb	Mezcla con lodos de fosfato y microorganismos
Alwared et al., 2019	Polvo de mármol residual	Pb(II), Cu(II), Cd(II)	24.695, 19.4675 y 7.91 mg/g 90 minutos, pH 5-6
Wazwaz et al., 2019	Mezclas de Polvo de mármol	Cu, Zn, Mn, Zr	Mayor porcentaje de adsorción de Zn con mármol puro
Farmaki et al., 2018	Lodo de mármol	Cd, Cu, Pb, Zn	El tamaño de partícula no es determinante
Javed et al., 2016	Zeolita sintetizada de polvo de mármol	Zn, Ni, Pb, Cr, Cd, Cu	Superior a la zeolita natural
Mehta et al., 2016	Polvo de mármol	F ⁻	1.20 mg/g, a pH=7
Tozsin, 2016	Polvo de mármol	Drenaje ácido de mina Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Remoción del 80% de metales pesados
Ghazy et al., 2015	Desechos de polvo de mármol	Cd (II)	99.45% 20 mgL ⁻¹ . pH=7
Ramavandi et al., 2014	Mármol triturado	F ⁻	0.7 mg/L, 5 min, pH=2, 25 °C

El objetivo de este Capítulo de la Tesis Doctoral es analizar el proceso de adsorción de Cu(II) sobre el polvo del lodo residual de mármol, analizando la influencia de las diferentes variables operacionales (temperatura, pH, fuerza iónica y composición química del agua) y definiendo el mecanismo de adsorción de este metal sobre el lodo.

2. MATERIAL DE ESTUDIO

2.1 Caracterización química y textural de material

Se ha realizado una caracterización química y textural del material, que en nuestro caso son los lodos residuales de mármol procedentes de 6 diferentes industrias de procesamiento de piedra ornamental de Macel (Almería, España). Para ello se han realizado los siguientes ensayos:

2.1.1. Microscopía de barrido

La utilización de esta técnica permite realizar estudios de la morfología de las muestras y el análisis elemental de sus componentes.

El instrumental empleado fue un Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI, modelo S-510, para obtener la imagen de la superficie, ésta es barrida con un haz de electrones muy fino de alta energía que produce diversos tipos de señales, entre los que se encuentran las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios. Estos, en general, se encuentran a una distancia pequeña de la superficie y han recibido una transferencia de energía mediante algún proceso de dispersión inelástica.

Las muestras analizadas por SEM estaban en polvo y fueron depositadas sobre un portamuestras y posteriormente metalizadas con carbón. Las condiciones de análisis fueron un voltaje 20 Kv y una distancia de trabajo entre 22 y 25 mm.

2.1.2. Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X se empleó para determinar la composición química de las diferentes muestras.

La preparación de las muestras se realizó preparando discos fundidos (perlas), el fundente empleado fue una mezcla de meta y tetraborato de litio al 50 %. Cuando la cantidad de muestra fue suficiente, las perlas se prepararon de forma automática con una perladora Modelo PERLX3, de la marca PHILIPS. Sí por el contrario la cantidad de muestra no era suficiente las perlas se preparaban manualmente.

El espectrómetro de FRX utilizado fue un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X de 4 KW de potencia, PHILIPS MAGIX PRO (PW-2440). Provisto de un automuestreador PW 2540 VRC. Para la calibración y validación de las medidas de FRX se utilizaron materiales de referencia certificados.

Este equipo instrumental tiene capacidad para análisis de elementos desde número atómico 11 en adelante, en muestras sólidas, ya sea en concentraciones elevadas (elementos mayores) o en trazas. Los límites de detección típicos son de 0,01 % para los elementos mayores y de 1-5 ppm para las trazas.

2.1.3. Difracción de Rayos X

Esta técnica fue empleada para determinar la composición mineralógica cualitativa de las diferentes muestras.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Se empleó un difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE. Este equipo consta de un generador de alta tensión de 4 kW, tubo de rayos X con ánodo de Cu que trabaja a 40 KV y 30 mA con rendija automática de divergencia, monocromador de grafito y portamuestras automático.

La identificación de sustancias cristalinas se ha realizado con los programas del paquete DIFRACPLUS BASIC y EVA de la marca BRUKER, mediante la observación de los picos de difracción (posición, intensidad, forma del perfil del difractograma y fondo de éste) y la comparación con la tabla de patrones catalogada.

Previo al análisis por DRX, las muestras fueron molidas y tamizadas por debajo de 45 μm , para obtener una mayor cantidad de partículas y una distribución aleatoria de las mismas. Los registros de los difractogramas se realizaron en todos los casos en el intervalo comprendido entre 3° y $80^\circ 2\theta$, el tamaño de paso fue de $0,02^\circ 2\theta$

2.1.4. Adsorción de N_2 (77K)

Las isothermas de adsorción de N_2 fueron utilizadas con el fin de conocer diferentes variables geométricas de los lodos.

Las isothermas de adsorción de N_2 se obtuvieron en un aparato volumétrico AUTOSORB-1C de Quantachrome Instruments. Este aparato permite alcanzar un vacío de 10^{-7} mbar mediante la acción combinada de una bomba seca y una turbomolecular con trampa fría de N_2 líquido. Para obtener las isothermas se introdujeron 0.1 g de lodo secado en estufa a 383 K en un bulbo de vidrio y, una vez colocado en el aparato volumétrico, se desgasificó a la misma temperatura durante toda la noche, con un vacío dinámico de 10^{-6} mbar.

A partir de los datos de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K se determinaron los valores de diferentes parámetros texturales como el área superficial (S_{BET}), el volumen de microporos (W_0) y anchura media de estos (L_0).

2.1.5. Granulometría

La granulometría se utilizó para conocer la distribución granulométrica de las partículas del polvo de los lodos residuales de mármol. Así, para ello se empleó el difractómetro láser MASTERSIZER modelo 2000LF de la marca Malvern Instruments Ltd., las muestras se pusieron en suspensión líquida utilizando una disolución de 1,8 g de hexametáfosfato sódico y 0,4 g de carbonato sódico anhidro en 1 litro de agua. A continuación, las muestras fueron sometidas a la acción de ultrasonidos durante 5 minutos y dejadas en reposo, al menos, durante 24 horas. Con el fin de lograr la total dispersión de las partículas. Una vez pasado este tiempo, las muestras fueron de nuevo sometidas a ultrasonidos y agitación magnética, antes de introducirlas en la cubeta del equipo para efectuar las medidas.

2.2 Estudio de adsorción en régimen estático y dinámico

El estudio de adsorción en régimen estático se llevó a cabo determinando las cinéticas de adsorción, las correspondientes isotermas, así como la influencia de la naturaleza química de la disolución (pH, fuerza iónica y composición química del agua). Por otra parte, se han obtenido las curvas de rotura de las columnas del lodo carbonatado y las características de las mismas; para ello, se hizo pasar una disolución de Cu(II) (100 mg/L) a través de columnas de 10 cm de alto y 1 cm de diámetro, con un flujo de 1.5 mL/min, determinando la concentración de Cu(II) en el efluente en función del tiempo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización textural y química del material

En la Figura II.1 se muestra, a modo de ejemplo, la fotografía SEM de una de las muestras de lodos estudiada. Así, se puede observar que el material ha perdido toda su estructura, además, podemos intuir el tamaño de las partículas que conforman la muestra. La fricción de los herrajes sobre los bolos y tablas cortados en fábricas genera un material de tamaño de grano extremadamente fino y carente de estructura.

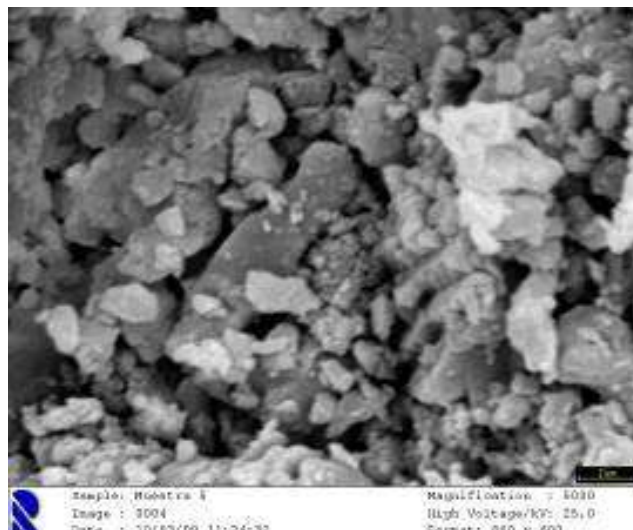


Figura II.1. Microfotografía de la muestra

En la Figura II.2 se muestra, a modo de ejemplo, el análisis granulométrico de la muestra de lodo. Se observa que este material presenta un tamaño de partícula muy pequeño, inclusive inferior a las arcillas, donde prácticamente el 70% no supera la micra de tamaño máximo.

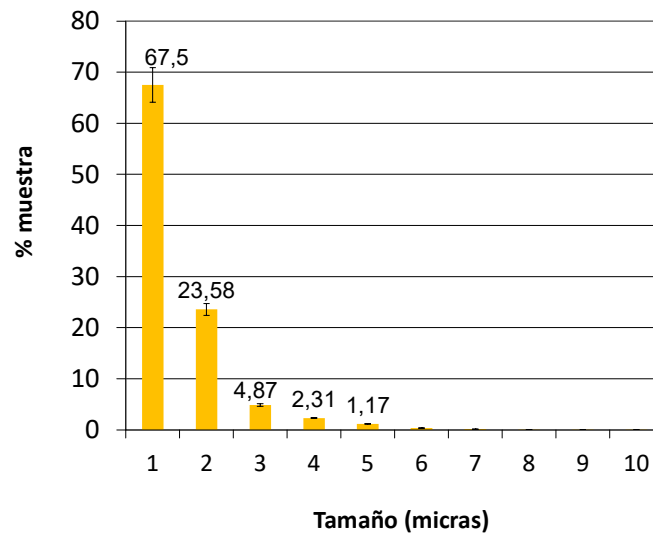


Figura II.2. Granulometría del lodo residual de mármol.

El valor del área superficial, volumen de microporos así como el diámetro medio de los mismos se presenta en la Tabla II.2. Los resultados obtenidos muestran que los lodos generados en el proceso de extracción presentan un valor de área superficial (2-8 m²/g), y volumen de microporos muy bajo, determinándose un valor de diámetro medio de poro (L) comprendido entre 2 y 5 nm para las muestras estudiadas.

Tabla II.2. Área superficial y porosidad de los lodos estudiados

Muestra lodo	S _{BET} (m ² /g)	V·10 ³ (cc/g)	L (nm)
1	8.9	1.15	3.34
2	2.4	8.93	4.14
3	1.7	1.72	2.29
4	1.6	5.68	4.67
5	5.1	2.84	5.62
6	1.8	1.75	2.24

Los resultados derivados de fluorescencia de RX muestran que, independientemente de la muestra considerada, el componente principal es el CaO (55%) mientras que el resto de componentes se presentan en trazas que no alcanzan el 1% de la masa total de la muestra (Tabla II.3). Finalmente, los resultados de difracción de rayos X de todas las muestras de lodos estudiadas mostraron como fase mayoritaria la calcita (CaCO_3).

Tabla II.3. Resultados de composición química de los lodos residuales obtenida mediante fluorescencia de rayos X

Muestra lodo	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MnO %	MgO %	CaO %	Na_2O %	K_2O %	TiO_2 %	P_2O_5 %	LOI %	Suma %
1	0.04	<LLD	0.01	<LLD	0.32	55.52	0.07	0.01	<LLD	0.01	43.33	99.30
2	0.21	0.02	0.06	0.01	1.03	55.33	0.06	0.02	<LLD	0.01	43.40	100.13
3	0.28	0.06	0.20	0.02	1.12	54.95	0.07	0.03	<LLD	0.01	43.51	100.25
4	0.28	0.06	0.36	0.03	0.84	55.15	0.07	0.03	<LLD	0.01	43.24	100.07
5	0.27	0.06	0.21	0.03	1.07	54.92	0.07	0.02	<LLD	0.01	43.40	100.06
6	0.25	0.05	0.05	0.01	1.01	55.27	0.07	0.03	<LLD	0.01	43.40	100.01

3.2.- Estudio de adsorción en régimen estático

En la Figura II.3 se representa, a modo de ejemplo, la curva de la disminución de la concentración de Cu(II), en función del tiempo, para la muestra de lodo residual nº 1. Así, se puede observar que, el Cu(II) presente es, prácticamente, eliminado a las 50 horas de contacto.

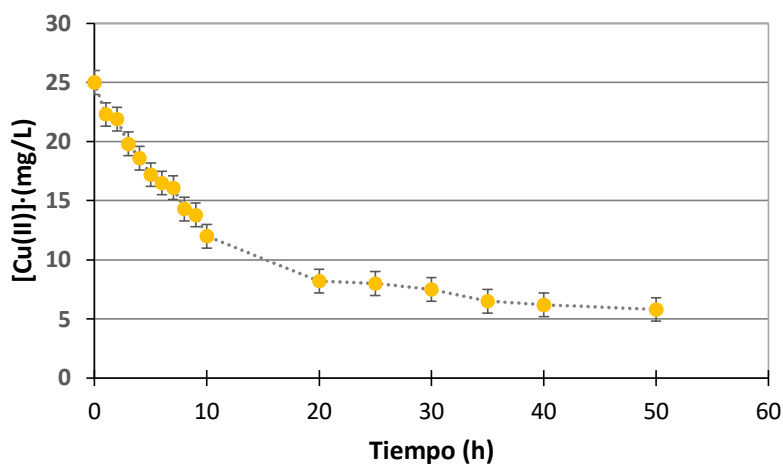


Figura II.3. Cinética de adsorción del Cu(II) sobre muestra nº 1 del lodo residual de mármol.

Con el fin de cuantificar la velocidad del proceso de adsorción del Cu(II) sobre el lodo residual e identificar las propiedades químicas y texturales implicadas en el mismo, se determinaron las constantes de velocidad de adsorción (k_a), ajustando los datos de las cinéticas de adsorción a un modelo cinético de pseudo-primer orden. En la Tabla II.4 se presentan los valores de las constantes de velocidad (k) obtenidos para las seis muestras de lodos estudiados. Es interesante destacar que la velocidad de adsorción es muy similar a la observada para otros materiales como dolomita o polvo de mármol, determinándose constantes cinéticas comprendidas entre $k = 0.06 - 0.07$ mg /L h para todas las muestras. Estos resultados podrían indicar que el mecanismo implicado en el proceso de adsorción del Cu(II) sobre el lodo residual es el mismo para todas las muestras. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en otros estudios de adsorción de Cu(II) sobre piedra de caliza (Aziz et al., 2008) y polvo de mármol (Wazwaz et al., 2019).

Tabla II.4. Constantes de velocidad (k) determinadas a partir de los datos de cinética de adsorción de Cu(II)

Muestra	K(exp)(mg/Lh)	R ² (%)
1	0.065	0.99
2	0.066	0.99
3	0.068	0.99
4	0.067	0.99
5	0.066	0.99
6	0.067	0.99

El modelo de Langmuir, se utiliza para describir un proceso de adsorción monocapa sobre una superficie homogénea donde no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. La isoterma de Langmuir viene descrita por la ecuación:

$$\vartheta = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{II.1})$$

donde K_L es la constante de equilibrio y C la concentración en el equilibrio de adsorción (Masel, 1996).

A partir de la ecuación 1 se ha logrado determinar la capacidad adsortiva máxima de la monocapa (X_m) para la muestra de estudio. En la Figura II.4 se muestra a modo de ejemplo, la isoterma de adsorción del Cu(II) sobre la muestra de lodo.

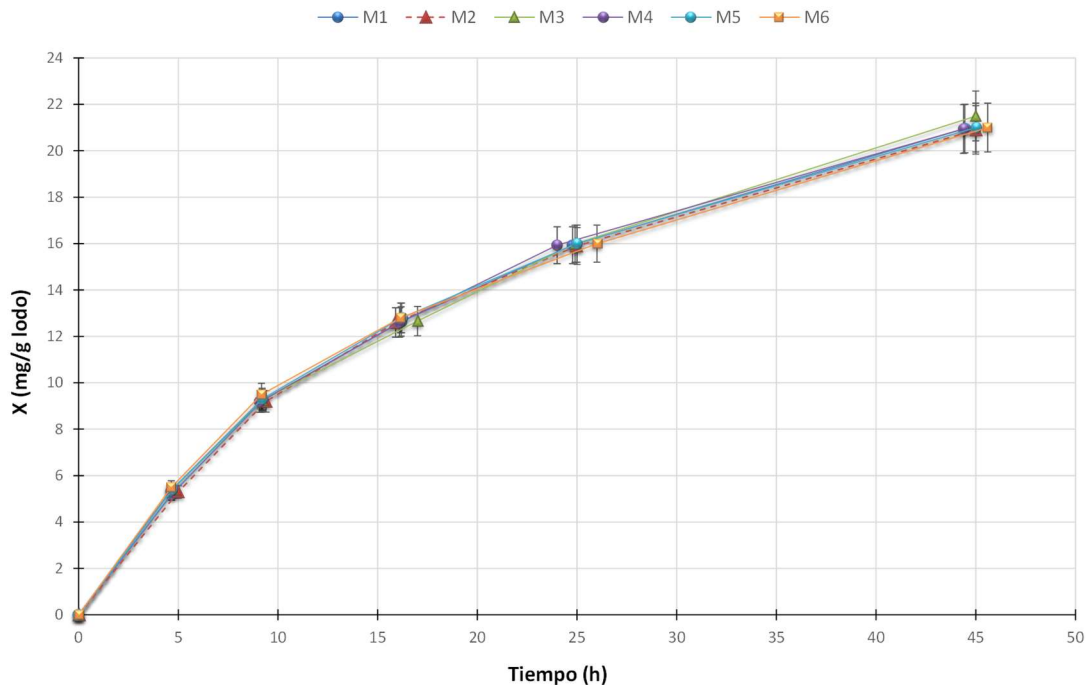


Figura II.4. Isotherma de adsorción de Cu(II) sobre las 6 muestras de lodo residual.

En la Tabla II.5 se presentan los resultados obtenidos para todas las muestras de lodo estudiadas. Es interesante destacar que la capacidad de adsorción (X_m) es similar independientemente de la muestra considerada lo que indica que la composición química de las muestras no interacciona significativamente en el proceso de adsorción.

Tabla II.5. Resultados derivados de la aplicación de la ecuación de Langmuir a las isotermas de adsorción de Cu(II) sobre los lodos.

Muestras polvo del lodo de mármol residual	X_m (mg g^{-1})	BX_m (L g^{-1})
1	21.91	14.93
2	21.93	14.97
3	22.43	15.26
4	20.89	14.68
5	21.35	14.79
6	22.65	15.34

Los resultados presentados en la Figura II.4 y en la Tabla II.5 indican que la capacidad de adsorción observada es relativamente elevada, entre 20-23mg/g. Este valor es mucho mayor al encontrado para la adsorción de Cu(II) sobre otros materiales, como podemos observar en la Tabla II.6, lo que confiere un interesante papel al lodo residual de mármol estudiado como adsorbente de metales pesados

Tabla II.6. Rendimiento de adsorción sobre Cu (II) en materiales inorgánicos.

Referencia	Adsorbente	Rendimiento	pH
<i>Esta tesis</i>	Lodo residual de mármol	20-23 mg/g	6
Guimaraes et al., 2020	Polvo de mármol	222.84 mg/g	6
Lin et al., 2020	Cáscara de huevo	0.475 mmol/g	6
Farmaki et al., 2018	Caliza	0.59 mg/g	9
Farmaki et al., 2018	Dolomita	0.60 mg/g	10
Nashtifan et al., 2017	Compuesto de óxido de hierro-vermiculita	59.70 mg/g	5
Chen et al., 2015	Ca-montmorillonita	9.86 mg/g	-
Li et al., 2013	Biocarbón derivado de <i>Spartina alterniflora</i>	48.49 mg/g	6
Ahmad et al., 2012	Polvo de cáscara de huevo recubierto de óxido de hierro	44.84 mg/g	6
Bouhamed et al., 2012	Carbón activo a partir de dátiles tunecinos	31.25 mg/g	5
Pehlivan et al., 2009	Dolomita	8.26 mg/g	-
Aziz et al., 2008	Piedra caliza	14.5 mg/g	8.5
Huang et al., 2007	Óxido de hierro residual	17.08 mg/g	6
Vijayaraghavan et al., 2005	Cáscara de huevo	5.03 mg/g	6.5

La mayoría de estudios de adsorción en calcita están de acuerdo en el proceso de cinética de adsorción: Se observa una captura inicial rápida del metal seguida de un periodo más lento, tal y como se observa en la Figura II.4. La fase inicial rápida está asociada a la reacción de adsorción mientras que la captura lenta, a relativamente altas concentraciones, esta comúnmente asociada a la precipitación en la superficie de la

calcita (Walker et al., 2004). El mecanismo de adsorción o precipitación involucra reacciones características de los metales con el óxido de calcio, cuya adsorción ocurre a bajas concentraciones del metal en medio acuoso, y la precipitación domina a alta concentración.

El proceso de adsorción de metales pesados sobre calcita es un proceso complejo, sin embargo, pueden establecerse las siguientes generalidades: i) cationes metálicos con radios iónicos cercanos al radio del Ca se adsorben con mayor fortaleza que otros cationes metálicos y ii) los metales que formen carbonatos de menor solubilidad se adsorben más rápidamente que los que formen carbonatos solubles. Por tanto, el proceso de adsorción de Cu(II) sobre los lodos de mármol podría deberse a:

- i) intercalación del catión metálico entre las capas del CaCO_3
- ii) formación de complejos carbonatados superficiales, tal como se propuso anteriormente.

En el caso del Cu(II), y de acuerdo con el diagrama de distribución de especies de Cu(II) en función del pH (según se puede apreciar en la Figura II.5, el radio hidrodinámico del acuocomplejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, especie predominante a pH 6, es 0.069 nm y el producto de solubilidad del CuCO_3 es $K_{ps} = 2.5 \cdot 10^{-10}$. El radio del Ca^{+2} es de 0.099 nm.

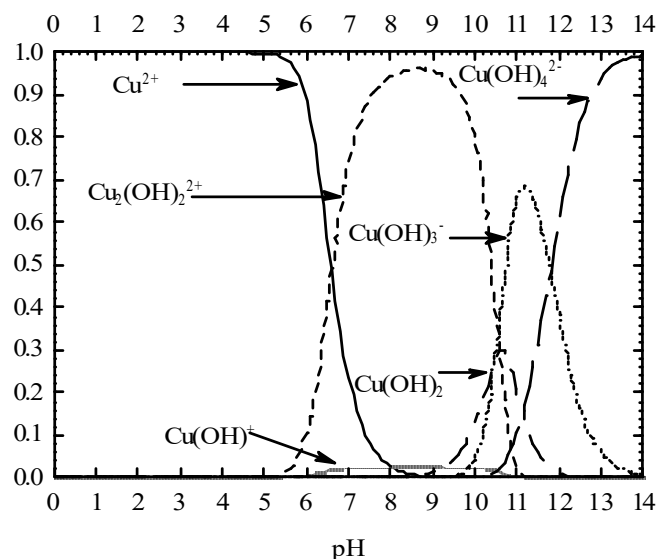


Figura II.5. Diagrama de distribución de especies de Cu(II) en función del pH.

Para identificar el mecanismo involucrado en el proceso de adsorción se ha llevado a cabo el estudio mediante difracción de RX de las muestras de lodo residual con Cu(II) adsorbido y se ha observado la formación de carbonato de cobre (CuCO_3) y de hidroxicarbonato de cobre (Figura II.6), concretamente malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), según los picos de difracción a $2\theta=37.7^\circ$, 39.4° , 42.4° , 43.4° , 46.1° y 56.2° , ya que son específicas para la estructura de la malaquita (base de datos RUFF - R050508). Los cambios en la composición de la fase cristalina después de la adsorción de iones metálicos son evidentes, ya que aparecen algunos picos nuevos en los difractogramas del lodo residual de mármol. Además, es interesante destacar que el ancho de los picos de la calcita no se ha modificado, lo que confirmaría que la adsorción de Cu(II) sobre el lodo no se produce por intercalamiento entre las capas de CaCO_3 .

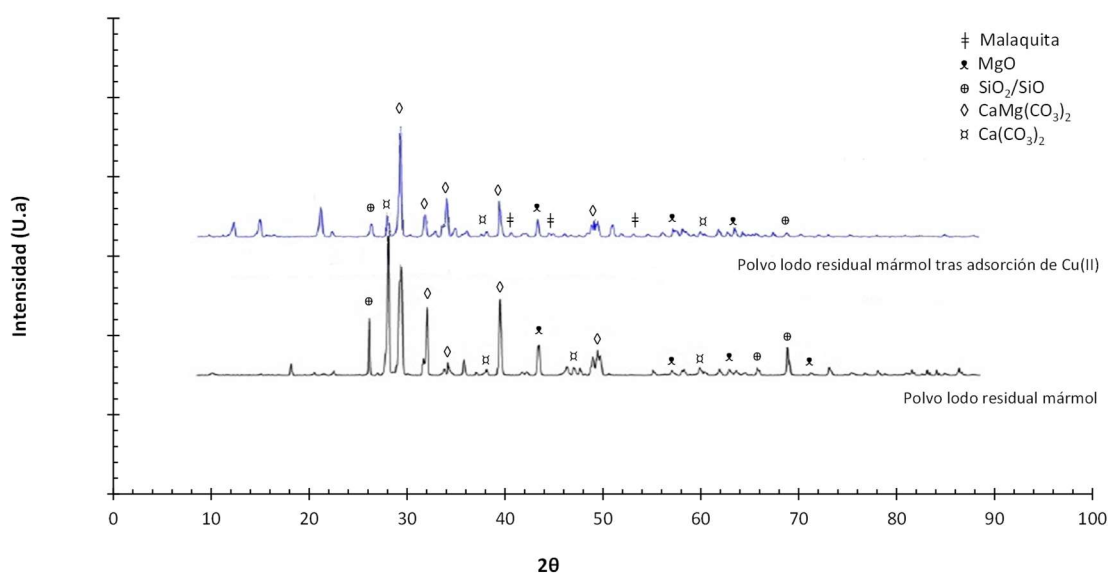


Figura II.6. DRX de la pasta de lodo con el Cu(II) adsorbido.

La comparación de los resultados experimentales de adsorción obtenidos en este estudio con los datos presentes en la bibliografía muestra que los lodos de mármol pueden ser un adsorbente efectivo para la eliminación de metales pesados de las aguas. Así, los niveles de depuración obtenidos son similares a los observados mediante otros procesos, como intercambio iónico u ósmosis en la depuración de efluentes industriales.

3.3.- Influencia de las variables operacionales en el proceso de adsorción

Con el fin de determinar la aplicabilidad del maerial en los procesos de depuración de aguas contaminadas con Cu(II) se han analizado el papel de las variables operacionales con la muestra de lodo nº 1.

3.3.1.- Influencia del pH

Debido a la naturaleza del adsorbato y los adsorbentes que se han utilizado, el pH del medio es un factor que puede afectar al proceso de adsorción del Cu(II) sobre los lodos carbonatados. En la Figura II.7 se muestra, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos al representar el porcentaje de adsorción de Cu(II) en función del pH de la disolución en una de las muestras.

Así, se puede observar que, independientemente del lodo consultado, el pH de la disolución afecta, considerablemente, al proceso de adsorción. Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de adsorción se incrementa a medida que aumenta el pH de la disolución, alcanzándose un valor óptimo a valores de pH próximos a 6.

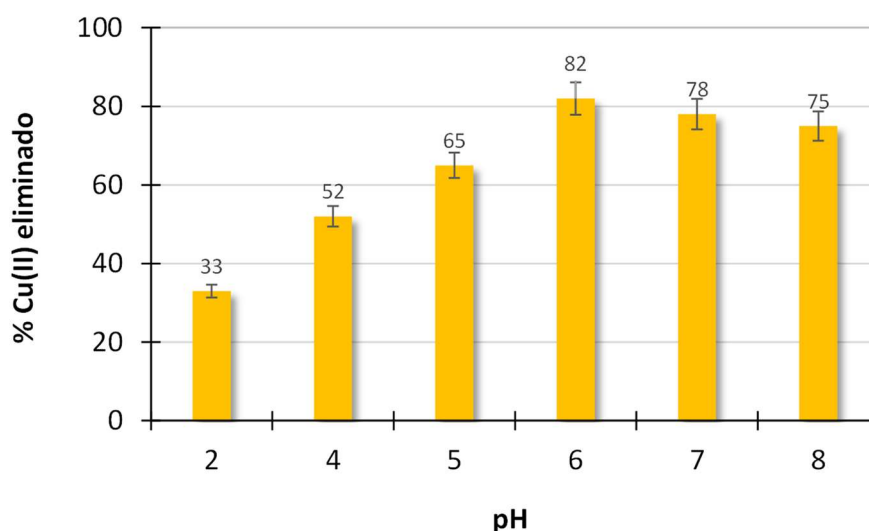


Figura II.7. Influencia del pH en el proceso de adsorción de Cu (II) sobre los lodos carbonatados

Para poder explicar este comportamiento es necesario considerar dos factores:

- i) Al aumentar el pH la solubilidad del CuCO_3 disminuye y por tanto se favorecerá su precipitación sobre el CaCO_3 , y
- ii) es necesario considerar las interacciones electrostáticas que se puede establecer entre el acuocomplejo de Cu(II) y la superficie del lodo. El valor del

pH del punto cero de carga para los lodos carbonatados es próximo a 6 para todas las muestras estudiadas, este hecho quiere decir que para valores de pH inferiores a 6 la superficie del lodo se encuentra cargada positivamente. Los resultados presentados en la Figura II.7 indican que a medida que aumentamos el pH la carga negativa del acuocomplejo va disminuyendo, por lo que disminuyen las atracciones electrostáticas atractivas entre la superficie del lodo y el acuocomplejo correspondiente. Para valores superiores a pH 7 no se ha estudiado el proceso de adsorción, ya que se produce la completa precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

3.3.2.- Influencia de la temperatura

La adsorción de $\text{Cu}(\text{II})$ sobre los lodos carbonatados se ha estudiado a temperaturas de 20, 50, 75 y 90 °C. Los resultados se muestran en la Figura II.8. Como se puede observar un incremento de la temperatura tiene un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción. Así, a medida que aumentamos la temperatura la capacidad de adsorción se reduce considerablemente. Este hecho es debido principalmente a un incremento de la solubilidad del CuCO_3 . Además, es interesante destacar que esta disminución en la capacidad de adsorción podría indicar que el proceso de adsorción de la fracción de $\text{Cu}(\text{II})$ fisisorbida es un proceso exotérmico.

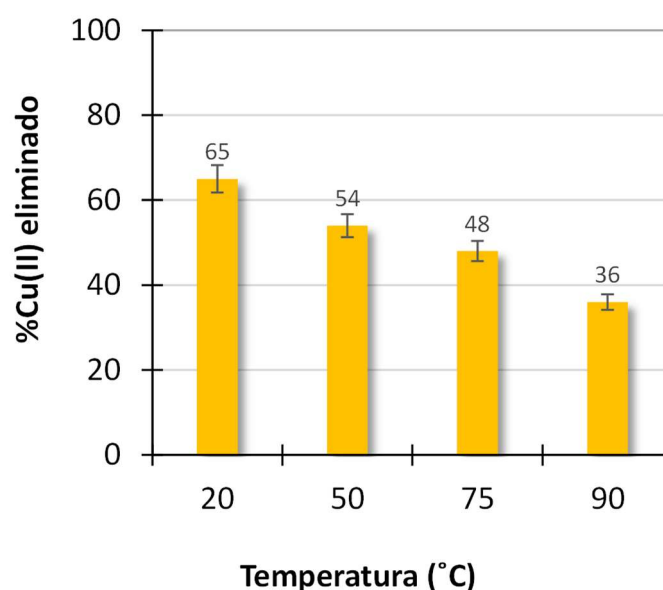


Figura II.8. Influencia de la temperatura en el proceso de absorción de $\text{Cu}(\text{II})$ sobre los lodos.

3.3.3.- Influencia de la fuerza iónica

La fuerza iónica de la disolución es un parámetro que puede afectar, en mayor o menor extensión, al proceso de adsorción de contaminantes sobre sólidos adsorbentes. Así, de acuerdo con los resultados recogidos por algunos investigadores, la presencia de electrolitos en disolución puede modificar la fortaleza de las interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente. Estas interacciones, tanto si son atractivas como repulsivas, pueden ser incrementadas o reducidas variando la fuerza iónica de la disolución. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura II.9, donde se puede observar que la capacidad de adsorción del Cu(II) disminuye exponencialmente a medida que aumenta la fuerza iónica. Este hecho, puede ser debido principalmente a:

- i) Un aumento de la solubilidad del CuCO_3
- ii) Un apantallamiento de la superficie del lodo por los aniones NO_3^- que reduce las interacciones electrostáticas atractivas entre la superficie del material y el acuocomplejo de Cu(II) correspondiente.

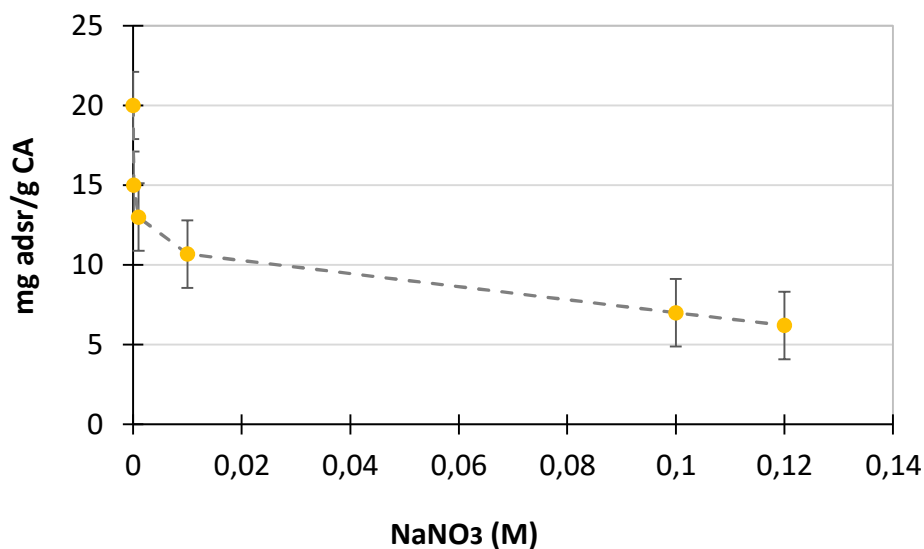


Figura II.9. Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción de Cu (II) sobre los lodos.

3.3.4.- Influencia de la composición química del agua

Un aspecto muy importante a determinar es la eficiencia del proceso en función de la composición química del agua. La aplicación de los lodos residuales de mármol para la eliminación de Cu(II) de aguas naturales (aguas superficiales, aguas residuales y aguas

subterráneas) cuya composición se especifica en la Tabla II.7, ha mostrado una reducción de la eficiencia del proceso en relación con los resultados obtenidos con agua ultrapura tal y como muestran los resultados de la Tabla II.8. Esto puede ser debido a dos hechos:

- i) un aumento de la solubilidad del hidroxocarbonato de cobre (II) debido a la elevada salinidad de las aguas y
- ii) una reducción del área superficial disponible para la interacción entre el Cu(II) y el soporte, debido a la adsorción de materia orgánica disuelta.

Tabla II.7. Composición de las aguas naturales utilizadas en el estudio

Tipo de Agua	Ph	[HCO ₃ ⁻] (meq/L)	TOC (mg/L)
ULTRAPURA	5.8	0.0	0.0
SUPERFICIAL	8.3	6.4	11.9
SUBTERRANEA	7.5	8.8	10.3
RESIDUAL	7.8	7.2	17.0

Tabla II.8. Resultados derivados de la aplicación de Lagmuir a las isotermas de adsorción de Cu(II) en aguas naturales

Muestra	X _m (mg g ⁻¹)	BX _m (L g ⁻¹)
SUPERFICIAL	12.4	8.87
SUBTERRÁNEA	8.65	6.36
RESIDUAL	6.75	0.57

3.4.- Estudio de adsorción en régimen dinámico

Los resultados (Tabla II.9) obtenidos en régimen dinámico con los diferentes tipos de agua muestran que, dependientemente del tipo de agua considerada, la cantidad adsorbida en el punto de rotura de la columna (X_{0.02}) es muy inferior a la capacidad de adsorción determinada en régimen estático. Estos resultados indican que el proceso de adsorción en régimen dinámico es menos eficiente que en régimen estático debido a los

problemas de difusión del Cu(II) hacia el interior en el interlaminado del CaCO₃ y al menor tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente. Es interesante destacar las diferencias observadas en los valores de las distintas características de las columnas en función de las características químicas del agua considerada. Así, es el agua residual el que presenta los menores valores de $X_{0.02}$, $V_{0.02}$ y D_u . Este hecho puede ser debido a la adsorción de la materia orgánica sobre la superficie del material que impide que el Cu(II) alcance eficientemente los sitios activos de adsorción.

Tabla II.9. Resultados derivados de las curvas de rotura de Cu(II) en aguas naturales en columnas de lodo residual.

Tipo de agua	$X_{0.02}$ (mg/g)	$V_{0.02}$ (L)	Φ	HMTZ (cm)	D_u (%)
Agua Milli-Q	8.88	0.57	7.37	5.62	81.52
Agua superficial	7.06	0.45	2.33	6.43	81.53
Agua subterránea	5.06	0.32	5.14	7.56	80.80
Agua residual	3.34	0.21	9.35	8.64	17.34

$X_{0.02}$: Cantidad adsorbida en la rotura

$V_{0.02}$: Volumen de rotura

Φ : Capacidad fraccional

HMTZ: Altura de la zona de transferencia de masa

D_u : Grado de utilidad

4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos han mostrado que, independientemente del tipo de muestra considerada, el lodo procedente del proceso de corte del mármol presenta la misma composición química y características superficiales. Así, estos materiales se encuentran formados principalmente por calcita y su área superficial determinada mediante el método BET está comprendida entre 2 y 8 m²/g. La granulometría de este material es muy baja, determinándose un tamaño de partícula inferior a 1 micra para las 6 muestras estudiadas.
- El estudio del proceso de adsorción de Cu(II) sobre los lodos residuales de mármol ha demostrado que estos materiales pueden ser unos adsorbentes alternativos a los

adsorbentes comúnmente utilizados para la eliminación de metales pesados de las aguas (carbón activado, resinas de intercambio iónico), determinándose una capacidad de adsorción próxima 20 mg/g. Los análisis de DRX han reflejado que el proceso de adsorción de Cu(II) en el lodo residual se produce por precipitación del mismo en forma de hidroxocarbonato de cobre, concretamente en forma de malaquita.

- Los resultados derivados del estudio de la influencia de las variables operacionales en el proceso de adsorción de Cu(II) sobre lodo, han mostrado que un aumento de la temperatura, así como un aumento de la salinidad de las aguas disminuye la precipitación de Cu(II) sobre la superficie del material. Además, es interesante destacar que el valor de Ph óptimo para el proceso de precipitación es próximo a 6.
- La aplicación de los lodos residuales de mármol para la eliminación de Cu(II) de aguas naturales (aguas superficiales, aguas residuales y aguas subterráneas) ha mostrado una reducción de la eficiencia del proceso en relación con los resultados obtenidos con agua ultrapura debido a dos hechos: i) un aumento de la solubilidad del hidroxocarbonato de cobre(II) debido a la elevada salinidad de las aguas y ii) una reducción del área superficial disponible para la interacción entre el Cu(II) y el soporte, debido a la adsorción de materia orgánica disuelta.
- Se ha observado que el proceso de adsorción en régimen dinámico es menos eficiente que en régimen estático debido a los problemas de difusión del Cu(II) hacia el interior en el interlaminado del CaCO_3 y al menor tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente.
- Finalmente, con todos los resultados obtenidos podríamos concluir que los lodos residuales procedentes de la industria del mármol ofrecen potencial como un medio efectivo y de bajo coste para el tratamiento de metales pesados, como el Cu(II) presentes en aguas residuales. Esto estaría en la línea de las nuevas investigaciones de aplicación de residuos carbonatados, como es la cáscara de huevo, que una vez adsorbidos los metales pesados, forman un compuesto de metal y carbonato cálcico que se está probando para la eliminación de proteínas presentes en las aguas residuales.

5. REFERENCIAS

Abadir, M. F., Ahmed, W. A., El Sersy, H. H., Ibrahim, O. A. (2008). Characterization and some possible uses of waste marble dust. *Proceedings of the International Conference on Solid Waste Technology and Management*, 1364-1379.

Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Kamal, M.L., Izhar, S. (2013) Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: A review. *World Applied Sciences Journal*, **28**(11): 1518-1530.

Adamson, A.W., (1990) *Physical Chemistry of Surfaces*, 5^a edition, John Wiley and Sons, EUA.

Ahmad, R., Kumar, R., Haseeb, S. (2012) Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian Journal of Chemistry*, **5**(3): 353-359.

Alwared, A.I., Sadig, N.A. (2019) Competitive removal of lead copper and cadmium ions by sorptive flotation using marble wastes. *International Journal of Environment and Waste Management (IJEWM)*, **23**(2): 156-178.

Atkins, P.W. (1991) *Fisicoquímica*, 3^a edición, Addison-Wesley Iberoamericana, EUA.

Ayoub, G. M., Mehawej, M. (2007) Adsorption of arsenate on untreated dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*. **148**: 259–266.

Aziz, H.A., Adlan, M.N., Arifin, K.S., (2008) Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresouce Technology*, **99**: 1578-1583.

Boujelben, N., Bouzid, Z. Elouear, J. (2009) Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials*, **163**: 376–382.

Careddu, N., Dino, G.A. (2016) Reuse of residual sludge from stone processing: differences and similarities between sludge coming from carbonate and silicate stones—Italian experiences. *Environmental Earth Sciences*, **75**(14): 1075.

Chen, C., Liu, H., Chen, T., Chen, D., Frost, R.L. (2015) An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Applied Clay Science*, **118**: 239-247.

Codina Sánchez, S. (2002) Aprovechamiento de los residuos del mármol para la fabricación de materiales compuestos. Universidad de Jaén.

Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M. (2007) Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of environmental management*, **85**(4): 833-846.

Farmaki, S., Vorrissi, E., Karakasi, O., Moutsatsou, A. (2018) The role of limestone and dolomite Tailings' particle size in retention of heavy metals from liquid waste. *Mining of Minerals Deposits*, **12**(2): 95-103.

Ghazy, S.W., Gabr, I.M., Gad, A.H.M. (2008) Cadmium (II) sorption from water samples by powdered marble wastes. *Chemical Speciation & Bioavailability*, **20**(4): 249-260.

González Márquez, F. J. (2008). Posibles aplicaciones industriales para los residuos generados en el proceso de corte y elaboración del mármol. Trabajo de Investigación. Universidad Internacional de Andalucía.

Guimaraes, T., Paquini, LD., Lyrio Ferraz, BR., Roberto Profeti, LP. (2020) Efficient removal of Cu (II) and Cr (II) contaminants from aqueous solutions using marble waste powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(4): 103972.

Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Cheng, H.P., Su, L.C., Chen, C.Y. (2007) Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide. *Journal Hazard. Materials*, **144**: 406-411.

Javed, I., Mateen, F., Rafique, U., Tabassum, N., Balkhair, K.S., Aqeel Ashraf, M. (2016) Synthesis of zeolite from marble powder waste: a greener approach and its application

for the removal of inorganic metals from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, **57**(22): 10422-10431.

Lin, TY., Chai, W.S., Chen, SJ., Shih, JY., Koyande, A.K., Liu, BL., Chang, YK. (2020) Removal of soluble microbial products and dyes using heavy metal wastes decorated on eggshell. *Chemosphere*, 128615
Lowell, S. (2004) Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size, and density. Springer. Kluwer Academic Publishers.

Martín Martínez, J. M. (1990) Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante.

Masel, R. (1996) Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience publication, England.

Mehta, D., Mondal, P., George, S. (2016) Utilization of marble waste powder as a novel adsorbent for removal of fluoride ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**(1): 932-942.

Nashtifan, S.G., Azadmehr, A., Maghsoudi, A. (2017) Comparative and competitive adsorptive removal of Ni²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution using iron oxide-vermiculite composite. *Applied Clay Science*, **140**: 38-49.

Pehlivana, E., Özkan A.M., Dinç, S., Parlayici S. (2009) Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*, **167**: 1044-1049.

Raklami, A., Tahiri, A., Bechtaoui, N., Abdelhay, E.G., Pajuelo, E., Baslam, M., Meddich, A., Oufdou, K. (2021) Restoring the plant productivity of heavy metal-contaminated soil using phosphate sludge, marble waste, and beneficial microorganisms. *Journal of Environmental Sciences*, **99**: 210-221.

Ramavandi, B., Ahmadi, M., Faradmali, J., Maleki, S., Asgari, G. (2014) Optimization of fluoride adsorption from aqueous solution by marble powder using Taguchi model. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, **25**(115): 113-121.

Sankaran, R., Show, P.L., Ooi, CW. (2020) Feasibility assessment of removal of heavy metals and soluble microbial products from aqueous solutions using eggshell wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **22**: 773–786.

Saxene, S., D'Souza, S. F. (2006). Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. *Environment International*, **32**: 1999–2202.

Stoeckli, H.F. (1990) Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. *Carbon*, 1-6.

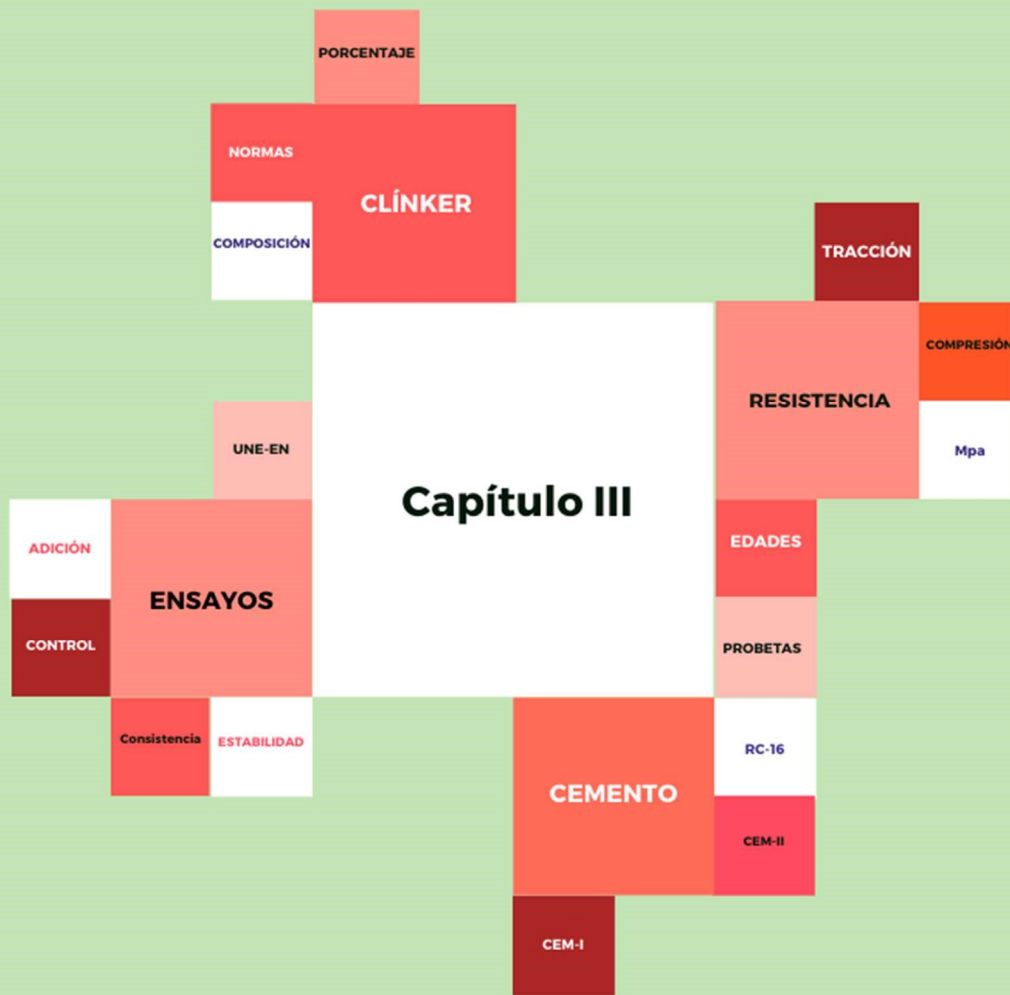
Tozsin, G. (2016). Inhibition of acid mine drainage and immobilization of heavy metals from copper flotation tailings using a marble cutting waste. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **23**: 1-6.

Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M. (2005) Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Minerals Engineering*, **18**(5): 545-547.

Walker, G. M., Connor, G., Allen, S.J. (2004) Copper (II) removal onto dolomitic sorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, **82**: 961–966.

Wazwaz, A., Al-Salaymeh A., Kham M.S. (2019) Removing heavy metals through different types of soils and marble powder found in Oman. *Journal of Ecological engineering*, **20**(4): 136-142.





CAPITULO III

UTILIZACIÓN DE LODOS RESIDUALES DE MÁRMOL PARA LA ELABORACIÓN DE ECOCEMENTOS

1. INTRODUCCION

El mármol es una roca metamórfica finamente cristalizada formada por granos de calcita y deriva del metamorfismo de baja intensidad de rocas calcáreas y dolomíticas. El carbonato de calcio (CaCO_3) puede representar hasta el 99% de la composición de esta roca carbonatada, que además puede contener MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y Na_2O y, en menor proporción, K_2O , P_2O_5 , MnO y S, F, Cu, Pb y Zn (Bustillo et al., 2007).

El problema de la generación de residuos sólidos afecta cada vez más a la mayoría de los sectores de la sociedad (Alier, 2007), incluida la industria minera (Batstone et al., 1989). La preocupación pública ha centrado la atención en la gestión y el tratamiento de residuos por parte de las empresas mineras, incluidas las que participan en la extracción de piedra natural como el mármol (Vadillo et al., 1995). El mármol se extrae en canteras abiertas, con el uso ocasional de galerías subterráneas cuando se justifica. Los bloques de mármol se llevan a talleres cercanos a la cantera o al punto de venta. El bloque se divide primero mediante cortadoras de bloques de mármol en losas de tamaño más manejable, realizando manualmente un segundo corte con sierra cuando es necesario, seguido de procesos de acabado, pulido, flameado y/o machacado con brocha, entre otros. Se utiliza una gran cantidad de agua como refrigerante durante el corte del mármol, alcanzando $1,5 \text{ m}^3$ por m^2 de losa aserrada (Santos Ruiz, 2004). Esta agua luego se drena a los sistemas de aguas residuales para su reciclaje, recuperando sólidos en suspensión (lodos).

Estos lodos y granos del mármol preparado constituyen los residuos generados por estos procesos, que se ha demostrado que tienen prácticamente la misma composición que la piedra original y carecen de elementos tóxicos (Jordan Vidal, 2008; Valdez et al., 2010). En la Tabla III.1 se muestra la composición química de los lodos de mármol estudiados por diferentes autores y la del mármol de Macael.

Tabla III.1. Composición química del lodo residual de mármol estudiado por diferentes autores y el mármol de Macael (Preparado en base a [Singh et al., 2016])

LODO RESIDUAL DE MÁRMOL								
ELEMENTO	(Binici et al., 2008)	(Aruntas et al., 2010)	(Ergün, 2011)	(Aliabdo et al., 2014)	(Rodrigues et al., 2015)	(Rana et al., 2015)	(Singh et al., 2016)	LODO MÁRMOL MACAEL
SiO ₂	14.80	0.67	0.18	1.12	1.39	44.10	0.08	0.04
Fe ₂ O ₃	36.80	0.08	0.44	0.05	0.14	2.98	0.14	0.01
Al ₂ O ₃	21.90	0.12	0.67	0.73	0.32	2.20	0.31	<LLD
CaO	6.80	54.43	51.70	83.22	54.5	42.13	54.80	55.52
MgO	7.30	0.59	0.40	0.52	0.64	3.72	0.89	0.32
SO ₃	1.20	-	0.08	0.56	< 0.10	-	0.16	-
Na ₂ O	9.30	0.14	-	1.12	< 0.04	0.08	0.05	0.07
K ₂ O	-	-	0.21	0.09	< 0.06	0.09	0.04	0.01
LOI	0.20	43.40	46.04	2.50	42.60	3.50	46.65	43.33

La utilización de estos residuos depende de su clasificación como residuos de mármol grueso o residuos de polvo (Akbulut et al., 2007). Los primeros se pueden agregar como agregados al concreto, y diversos estudios han caracterizado este proceso (Hebhoub et al., 2011), demostrando su viabilidad técnica (Silva et al., 2017; Rahal, 2007), durabilidad (Andre et al., 2014; Binici et al., 2008) e impacto fisicoquímico. Además de la producción de hormigón, los residuos de mármol grueso también se han investigado como agregados para superficies de carreteras, dependiendo de su granulometría (Martins et al., 2014; Huang et al., 2007). El presente estudio se centra en los residuos de polvo, que se utilizan más ampliamente en diferentes sectores para el fortalecimiento de cargas, materia prima para productos cerámicos (Acchar et al., 2006) y ladrillos (Saboya et al., 2007; Bilgin et al., 2012), en procesos de infiltración y desulfuración (Tozsın et al., 2015), y en las industrias alimentaria y cosmética.

Se han realizado investigaciones sobre la utilización de polvo de mármol en la fabricación de hormigón durante varias décadas (Ingram et al., 1991), centrándose recientemente en su adición directa a morteros y hormigones, reduciendo la necesidad de cemento (Ergün, 2011), y en su utilidad como relleno para hormigón autocompactante (Topçu et al., 2009). Además de resolver el problema de su

disposición, la principal razón para utilizar polvo de mármol en morteros de cemento y hormigón es que mejora la cohesión del hormigón fresco (Tokyay, 2016). La utilización de polvo de mármol en la preparación de mortero u hormigón complementa o reemplaza parcialmente al cemento, asegurando que cualquier sustitución cumpla con las recomendaciones establecidas para una adecuada proporción de cemento. El producto industrial conocido como cemento Portland se forma principalmente triturando clínker y usando un regulador de fraguado, yeso frecuentemente hidratado. El clínker se obtiene calentando una mezcla de arcilla y piedra caliza, lo que explica la presencia de silicatos, aluminatos, ferrita y aluminato de cal en su composición. Las características químicas de los aditivos del cemento se han estudiado desde mediados de la década de 1950 y han incluido una amplia variedad de sustancias, como cáscara de nuez, madera y desechos de té (Demirbas et Aslan, 1998), cenizas volantes (Chindaprasirt et al., 2005), escoria de alto horno (Puertas, 1993), humo de sílice (Morejon, 2015), diatomita (Degirmenci et Yilmaz, 2009) y perlita (Erdem et al., 2007). El uso de puzolanas industriales o naturales en cemento es equivalente a la inclusión tradicional de CEM II en cemento Portland, con un porcentaje de sustitución que oscila entre el 25 y el 60% (Dodson, 1988; Lippiatt et Ahmad, 2004; Mihelcic et al., 2007). Un mayor grado de sustitución (puzolana por cemento Portland) origina una mayor reducción en la resistencia y durabilidad de la mezcla en comparación a los cementos tradicionales.

El uso de materias primas y aditivos alternativos está favorecido por los estándares de la Unión Europea, y los investigadores han abordado durante varias décadas la posibilidad de utilizar aditivos de piedra caliza en cemento, mortero y hormigón, proporcionando cada vez más datos sobre su caracterización y propiedades. Más específicamente, se han estudiado en profundidad los efectos sobre la reducción de CO₂ de la adición de residuos al cemento (Worrel et al., 2001).

El objetivo del presente estudio fue establecer la viabilidad tecnológica y regulatoria del uso de residuos de la industria del mármol como aditivo en el cemento Portland. A diferencia de la mayoría de estudios similares, el porcentaje de adición de polvo de mármol es el mismo que el porcentaje de reducción de clínker; por lo tanto, la relación agua: cemento no cambia y se agrega yeso solo como regulador de fraguado. Además,

la viabilidad tecnológica de este proceso sigue estrictamente las normas europeas y los reglamentos y normas nacionales, que no fue el caso en la mayoría de las investigaciones anteriores. Finalmente, el material se evalúa utilizando dos categorías ambientales: potencial de calentamiento global (GWP) y demanda de energía primaria. El GWP se cuantifica como kg equivalentes de CO₂, utilizando el modelo de emisiones de GHG (GPC) de la Convención Internacional de Protección Fitosanitaria (van der Linden, 2001), mientras que la demanda de energía primaria se expresa en MJ equivalentes como la demanda de energía acumulada (CED).

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Procedimiento experimental

El objetivo experimental de este estudio fue preparar cemento hidráulico mediante la mezcla de clínker industrial, yeso natural y residuos de polvo de mármol obtenidos del procesamiento de mármol ornamental. En línea con los objetivos de este estudio, el porcentaje de adición de polvo de mármol es el mismo que el porcentaje de reducción de clínker, de manera que no se modifica la relación agua: cemento y se añade yeso solo como regulador de fraguado. El clínker, el yeso y el polvo de mármol que se agregarán se muelen mecánicamente por separado antes de mezclarlos. La mezcla de cemento debe cumplir los criterios establecidos en EN 197-1:2011 utilizando los ensayos descritos en EN 196-1 y EN 196-3. Las pruebas se dividieron entre aquellas en estado fresco y endurecido, con referencia al estado físico de la muestra en el momento de la prueba.

2.2. Materiales

2.2.1. Clínker

El clínker para este estudio se obtuvo de la misma fuente que el cemento Portland comercial CEM I. La Tabla III.2 muestra su composición química según el análisis de fluorescencia de rayos X (FRX).

Tabla III.2. Resultados del ensayo FRX sobre el clínker.

Muestra	Elemento												Total (%)
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Zr (ppm)	LOI (%)	
Clínker	12.25	3.45	1.32	0.02	2.14	43.29	0.19	0.66	0.16	0.09	39.80	36.27	99.83

2.2.2. Yeso

El yeso natural, utilizado como retardador del fraguado, se trituró, molió y tamizó para obtener una superficie Blaine de 2500 cm²/g. La Tabla III.3 muestra su composición química.

Tabla III.3. Resultados del ensayo FRX sobre el yeso utilizado.

Muestra	Elemento										TOTAL (%)
	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SrO (%)	BaO (%)	
Yeso	0.13	0.08	0.23	0.01	51.37	0.03	47.81	0.08	0.24	0.03	100.00

2.2.3. Cemento Portland

Se utilizó para la serie de control un cemento comercial Portland tipo CEM I (42.5R), de acuerdo con las normas europeas EN-197:1. La superficie Blaine del cemento fue 2600 cm²/g.

Este cemento se fabricó con el mismo clínker utilizado para la confección de la pasta cementante. Su composición química obtenida a través del ensayo FRX, según Tabla III.4, nos arroja una composición dentro de los valores normales de un cemento comercial.

Tabla III.4. Resultados del ensayo FRX sobre el Cemento Portland utilizado.

Muestra	Elemento												TOTAL (%)
	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Zr (ppm)	LOI (%)	
CEM I	19.07	5.80	2.38	0.04	3.74	61.61	0.34	0.97	0.26	0.13	63.4	2.34	96.67

2.2.4. Arena normalizada.

La arena utilizada en esta campaña experimental cumple con los requisitos marcados en la normativa UNE EN 196-1:2005, en la que exige ser una arena natural, silíceas, de granos redondeados, y con un contenido en sílice de $\geq 98\%$. Concretamente se utilizó la suministrada en bolsas de peso 1350 ± 5 g, reduciendo el contenido de humedad por debajo del 0,2% mediante proceso de secado (durante 2 h a $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante).

2.2.5. Adición mineral (polvo de mármol)

Los lodos obtenidos del corte de bloques de mármol fueron recolectados directamente de las empresas, evitando la contaminación de los residuos en las balsas de materiales inertes. El lodo se calentó a $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta alcanzar un peso constante, lo que permitió un mayor control sobre su adición al clínker.

La densidad relativa del polvo es de 2.7 kg/m^3 y su superficie Blaine es de $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$. Tiene una superficie y un tamaño específicos elevados y cumple los criterios para cargas de la Norma Europea UNE-EN 12620 (Aenor, 2003).

El polvo de mármol se caracterizó químicamente mediante difracción de rayos X (DRX) y FRX. La DRX se realizó con un difractómetro de polvo BRUKER D8 ADVANCE, que consta de un generador de alta tensión (4 Fw), tubo de rayos X con ánodo de Cu que opera a 40 KV y 30 Ma con malla de divergencia automática, monocromador de grafito y muestra automática. Poseedor. Las sustancias cristalinas se identificaron usando paquetes DIFRACPLUS BASIC y EVA (BRUKER), detectando picos de difracción (posición, intensidad, forma del perfil del difractograma y fondo) y comparándolos con patrones de referencia. Antes del análisis DRX, las muestras se trituraron y filtraron a $<45 \text{ }\mu\text{m}$ para aumentar el número de partículas y su distribución aleatoria (Figura III.1). Se registraron difractogramas en todos los casos en el intervalo entre 3° y $80^\circ 2\theta$, y el tamaño del pasaje fue de $0,02^\circ 2\theta$.

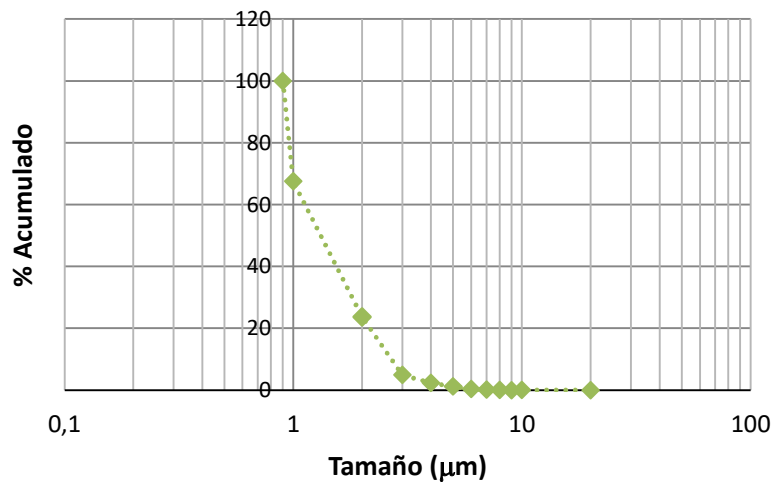


Figura III.1. Representa la caracterización física del polvo de mármol por granulometría, mostrando que > 70% de las partículas tiene un diámetro <1 mm.

La composición mineralógica del mármol es en gran parte calcita, a veces con calcita y aragonita (formas polimórficas de CaCO_3). Dolomita (MgCO_3), cuarzo (SiO_2), minerales arcillosos y feldespatos pueden estar presentes en cantidades mucho más pequeñas.

La Figura III.2 representa el patrón DRX del polvo de mármol en estudio, caracterizado por picos en 3.86, 3.02, 2.48, 2.27, 2.09, 1.90 y 1.88 Å, que corresponden a la calcita (0 1 2), (1 0 4), (1 0 0), (0 1 3), (2 0 2), (0 1 8) y (1 1 6) fases cristalinas. En consecuencia, nuestra muestra presenta la ausencia de dolomitas y la presencia predominante de calcita.

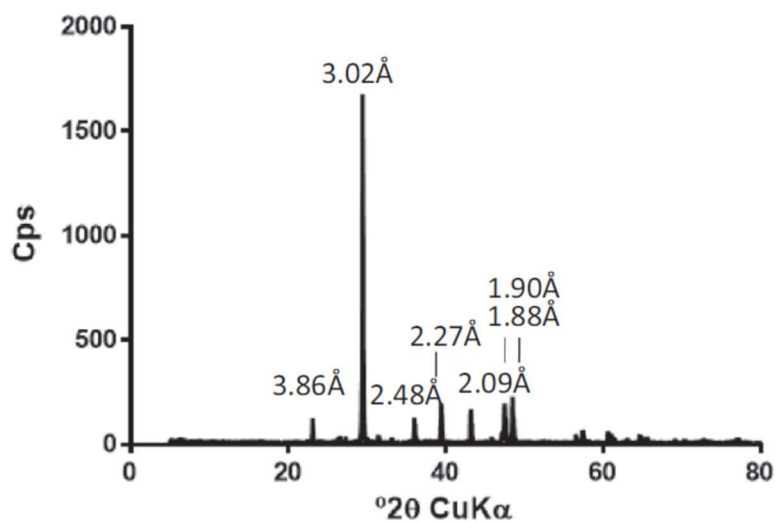


Figura III.2. DRX del polvo de mármol estudiado.

Se utilizó la técnica de fluorescencia de RX (FRX) para determinar la composición química de las muestras, que se prepararon con discos (perlas) fundidos en una mezcla al 50% de metaborato y tetraborato de litio. Cuando se dispuso de una cantidad adecuada de la muestra, las perlas se prepararon automáticamente con un perlador PERLX3 (PHILIPS). Cuando la muestra era demasiado pequeña, las perlas se preparaban manualmente. Los análisis de XRF se realizaron utilizando un espectrofotómetro secuencial de dispersión de longitud de onda con generador de rayos X de 4 KW (PHILIPS MAGIX PRO, PW-2440) equipado con un muestreador automático PW 2540 VRC. Las mediciones de FRX se calibraron y validaron utilizando materiales de referencia certificados. Este aparato puede analizar elementos en muestras sólidas desde el número atómico 11 en adelante, ya sea a altas concentraciones (elementos principales) o en trazas. Los límites de detección típicos son 0.01% para elementos principales y 1-5 ppm para trazas. El análisis FRX mostrado en la Tabla III.5 muestra porcentajes de CaO > 55%.

Tabla III.5. Resultados del ensayo FRX sobre el polvo de mármol objeto de estudio.

Muestra	Elemento											TOTAL (%)
	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	
M-1	0.04	0.01	< LLD	55.52	0.32	0.07	0.01	< LLD	< LLD	0.01	43.33	99.30

2.2.6. Material cementante utilizado

El análisis del comportamiento físico de las pastas cementantes es fundamental para evaluar la adición de polvo de mármol y clínker y su conformación como material cementante.

Se prepararon seis mezclas de clínker y polvo de mármol, variando el porcentaje de polvo de mármol agregado (0-25% del peso total de clínker en la mezcla de cemento, por lo que se excluye el moderador de fraguado), como se informa en la Tabla III.6.

El porcentaje de yeso añadido dependió del peso del clínker y nunca superó el 3%. Esto aseguró la ausencia de yeso no consumido, cuya dilatación produciría fisuras por ettringita secundaria expansiva y destructiva (UNE 80300 IN, 2000).

Tabla III.6. Proporción de los elementos constituyentes de las mezclas cementantes.

MUESTRA	% POLVO DE MARMOL	% CLINKER	YESO (MODERADOR FRAGUADO)
M-1	0.0	100	
M-2	5.0	95	
M-3	10.0	90	
M-4	15.0	85	+ 3%CLINKER
M-5	20.0	80	
M-6	25.0	75	

2.3. Metodología

Una vez preparada la mezcla cementante en estado crudo y sin hidratar, se almacena bajo los parámetros de la Instrucción de recepción de cementos (RC-16,2006). Posteriormente se utiliza en la elaboración de las pastas y morteros de los diferentes ensayos. Para la realización de los ensayos en estado endurecido se utilizaron probetas prismáticas de dimensiones 40x40x160 mm, según la norma UNE EN 196-1:2005.

Las probetas se fabricaron con un motero normalizado (1; 3; 0.5), donde la parte de cemento es sustituida por la mezcla cementante con las distintas dosificaciones preparadas hasta la fecha según la Tabla III.7, en masa y con una relación de agua cemento de 0.50.

Tabla III.7. Proporción de componentes en los morteros.

Denominación	MEZCLA CEMENTANTE			A/C	ARENA (g)
	CLÍNKER (g)	POLVO DE MARMOL (g)	YESO (g)		
M-1	436.50	0.00	13.50		
M-2	416.67	20.83	12.50		
M-3	398.23	39.82	11.95		
M-4	381.36	57.20	11.44	0.50	1350
M-5	365.85	73.17	10.98		
M-6	351.56	87.89	10.55		

2.4. Ensayos realizados

Las seis mezclas de cemento se probaron para determinar la consistencia normal Principio y fin de fraguado sobre pastas de consistencia normal y la estabilidad de volumen. Además, todos se sometieron a pruebas de resistencia a flexo-tracción y a compresión.

2.4.1. Ensayos en estado fresco

2.4.1.1. *Determinación de consistencia normal.*

Este ensayo se realizó de acuerdo con la norma europea UNE-EN 196-3 (UNE-EN 196-3, 2009), se utilizó 500 g de mezcla cementante y una cantidad de agua inicial de 125 g, la cual se introduce en la amasadora y a continuación la mezcla cementante. Se inicia el tiempo de las etapas de amasado y se anota el minuto más cercano al tiempo cero. Se amasa a velocidad lenta 90 segundos y se detiene un periodo de 30 segundos. A continuación, se amasa a velocidad lenta otros 90 segundos y se procede a llenar el molde previamente engrasado con desengrasante. Tras el llenado y posterior engrasado del molde, se coloca en un aparato de aguja Vicat manual con una sonda de metal con forma de cilindro recto. Se libera la sonda desde la superficie del mortero y se mide la distancia desde la placa base hasta la cara inferior de la sonda, anotándose la lectura de la escala y el contenido de agua de la pasta expresada en tanto por ciento de la masa de cemento. El ensayo se repitió con cada pasta de mezcla cementante hasta que produjo una distancia de (6 ± 2) mm entre la sonda y la placa base.

2.4.1.2. *Tiempos de fraguado inicial y final en pasta de consistencia normal.*

Esta prueba siguió la norma europea UNE-EN 196-3:2005, determinando el tiempo de fraguado mediante observación de la penetración de una aguja en una pasta cementante de consistencia normal hasta obtener un valor especificado. El cálculo del tiempo de principio de fraguado se realiza mediante lecturas periódicas a intervalos de 10 minutos sobre la escala del equipo, registrando el tiempo desde el inicio hasta el momento en que la distancia entre la placa base y la aguja alcanza los 6 ± 3 mm. Luego retiramos el molde, el cual se invirtió para determinar el tiempo de fraguado final, realizando lecturas a intervalos de 15 min hasta que la aguja penetró solo 0.5 mm de la pasta.

2.4.1.3. Estabilidad de volumen.

La estabilidad de volumen se determina observando la expansión volumétrica de la pasta de cemento de consistencia normal, indicada por el desplazamiento relativo de dos agujas, denominadas Agujas de Le Chatelier.

2.4.2. Ensayos en Estado Endurecido.

2.4.2.1. Ensayo de resistencia a flexo-tracción

El ensayo de resistencia mecánica a flexo-tracción se realizó según lo estipulado en la normativa (UEN EN 196-1, 2005), siguiendo el método de carga de los tres puntos. Se retiraron del agua tres probetas de ensayo de cada tipo de mortero a los 2, 7, 28, 90 y 365 días y se probaron dentro de los 15 min desde su retirada de la cámara de curado. De cada dosificación de la mezcla cementante se ensayaron un total de 15 probetas prismáticas de dimensiones 40x40x160 mm, lo que hace un total de 90 probetas.

La resistencia a flexo-tracción viene dada por la siguiente expresión:

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \quad (\text{III.1})$$

Donde:

R_f = resistencia a flexo-tracción (Mpa)

F_f = carga aplicada en la mitad del prisma (N)

l = lado de la sección cuadrada del prisma (mm)

b = distancia entre los soportes (mm)

La probeta prismática se coloca en el equipo, apoyando uno de los lados que habían estado en contacto con el molde de encofrado sobre dos rodillos de apoyo. Luego se aplicó una carga vertical centrada a una velocidad constante de 50 N/s hasta que la probeta se rompió.

2.4.2.2. Ensayo de resistencia a compresión.

Este ensayo se realizó de acuerdo con la norma europea UNE-EN 196-1:2005 a edades de curado de 2, 7, 28, 90 y 365 días, analizando seis probetas de ensayo de cada muestra para cada edad, obteniendo un total de 180 probetas.

La resistencia a la compresión se calculó usando la ecuación siguiente:

$$R_C = \frac{F_C}{1600} \quad (\text{III.2})$$

Donde:

R_C = resistencia a compresión (Mpa)

F_C = carga máxima de rotura (N)

1600= superficie de los platos (40x40 mm)

Cada trozo resultante del ensayo de flexo-tracción se centra lateralmente con relación a los platos de la máquina y se ensaya cargando sus caras laterales a una velocidad uniforme de 2400 ± 200 N/s hasta la rotura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A diferencia de la mayoría de las investigaciones anteriores sobre el uso de polvo de mármol en la fabricación de hormigones, morteros y cementos, en esta investigación se han seguido estrictamente las normativas y estándares europeos y nacionales como un precepto para conseguir el objetivo de justificar la viabilidad tecnológica.

3.1. Caracterización del polvo de mármol

Las Tablas III.9 y III.10 comparan las composiciones químicas del polvo de mármol del presente estudio, con los diferentes tipos de lodos de mármol utilizados por otros autores y la piedra caliza utilizada en la industria del cemento.

Tabla III.9. Composiciones químicas de lodos de mármol usados por diferentes autores y lodo de estudio [elaborada a partir de (Rana et al., 2016)]

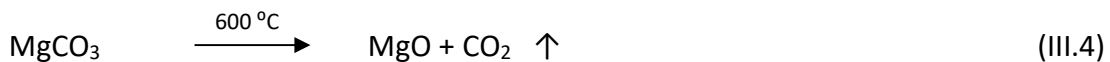
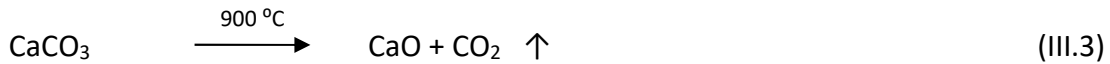
Elemento	LODOS DE MARMOL						LODO
	(Binici et al., 2008)	(Aruntas et al., 2010)	(Ergün, 2011)	(Aliabdo et al., 2014)	(Rodrigues et al., 2015)	(Rana et al., 2015)	
SiO ₂	14.80	0.67	0.18	1.12	1.39	44.10	0.04
Fe ₂ O ₃	36.80	0.08	0.44	0.05	0.14	2.98	0.01
Al ₂ O ₃	21.90	0.12	0.67	0.73	0.32	2.20	-
CaO	6.80	54.43	51.70	83.22	54.50	42.13	55.52
MgO	7.30	0.59	0.40	0.52	0.64	3.72	0.32
SO ₃	1.20	-	0.08	0.56	< 0.10	-	-
Na ₂ O	9.30	0.14	-	1.12	< 0.04	0.08	0.07
K ₂ O	-	-	0.21	0.09	< 0.06	0.09	0.01
LOI	0.20	43.40	46.04	2.50	42.60	3.50	43.33

Debido a que el componente principal de la piedra caliza es CaCO₃, los valores más altos se obtuvieron para el contenido de CaO y la pérdida por ignición (LOI).

Tabla III.10. Composiciones químicas de caliza usada en la industria del cemento y lodo de estudio [elaborada a partir de (Tokyay, 2016)]

Elemento	CALIZA					LODO
	(Hawkins et al., 2003)	(Erdogdu, 2002)	(TÇMB, 2014)	(Hawkins et al., 2003)	(Hawkins et al., 2003)	
SiO ₂	4.00	0.70	1.97	12.05	2.96	0.04
Fe ₂ O ₃	0.77	0.07	0.23	3.19	0.79	0.01
Al ₂ O ₃	0.30	0.11	0.68	1.22	0.30	-
CaO	51.40	54.90	53.24	43.05	52.30	55.52
MgO	1.30	0.38	1.07	1.68	1.30	0.32
SO ₃	0.10	0.01	<0.01	0.56	0.03	-
Na ₂ O	0.01	0.02	0.09	0.12	0.04	0.07
K ₂ O	0.02	-	1.94	0.72	0.23	0.01
LOI	42.00	43.37	42.73	36.21	42.18	43.33

La LOI obtenida cuando el producto se calienta a 900-1.000 °C se deriva principalmente del CO₂ emitido por la disociación del CaCO₃ a 900 °C (y de las impurezas de magnesio en torno a los 600 °C), como se indica en las siguientes ecuaciones (III.3) y (III.4):



El porcentaje de CaO fue mayor en el polvo de estudio que en las otras muestras, aunque algunos de los estudios registraron el porcentaje de CaCO₃ pero no CaO (Aliabdo et al., 2014), y fue incluso mayor que en la piedra caliza utilizada por la industria del cemento. Desde un punto de vista fisicoquímico, el lodo de mármol deshidratado y conformado como polvo puede ser clasificado como un subproducto puro y limpio, a tenor de la comparación entre las Tablas III.9 y III.10.

Los resultados del análisis gráfico DRX y FRX del polvo del lodo residual de mármol son similares a los descritos por otros autores, (Corinaldesi et al., 2010; Yen et al., 2011), mostrando una alta cristalinidad sin actividad puzolánica significativa. Así, podemos considerar que el polvo de mármol actúa principalmente como agente de nucleación dentro de la microestructura de la pasta cementante cuando se hidrata.

3.2. Ensayos en Estado Fresco

3.2.1. Ensayo de determinación de consistencia normal

Los resultados de este ensayo se pueden apreciar en la Figura III.3, donde se incluye la serie de control CEM I

Todas las muestras analizadas mostraron porcentajes de agua dentro del rango considerado de consistencia normal (entre 22 y 33%). Los valores obtenidos para M-3, M-4 y M-5 no difirieron de los de la muestra de control, Aliabdo et al. (2014) también informaron que no hubo cambio en el porcentaje de agua requerido, independientemente del porcentaje de polvo de mármol adicionado. Esto puede

demostrar que los datos de la superficie específica para las muestras M1 a M6 permanecen constantes. El porcentaje de agua es menor en la muestra M-6 (25%) que en la muestra de control, lo que indica que el polvo de mármol mejora la trabajabilidad del sistema, como lo observó Shah et al. (2015) cuando reemplazaron el clinker con un 20% de polvo de mármol. En la prueba de consistencia normal, las muestras M-3, M-4 y M-5 arrojaron los mismos resultados que la muestra de control CEM-I.

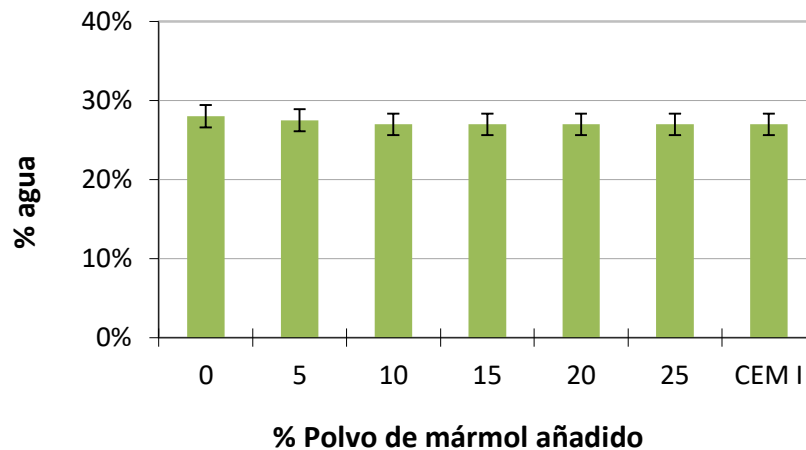


Figura III.3. Valores del ensayo de consistencia normal.

Esto puede deberse a que se requiere una mayor cantidad de polvo de mármol para aumentar la cantidad específica, mejorando la trabajabilidad del sistema, según lo informado por Shah et al. (2015). Dado que no se incluye ningún aditivo con actividad puzolánica después de hidratar la pasta cementante, el polvo de mármol actuará como agente nucleante dentro de la microestructura. Los valores de consistencia normales están relacionados con la superficie específica de la pasta de cemento, lo que afecta la trabajabilidad del sistema.

3.2.2. Principio y fin de fraguado sobre pastas de consistencia normal

Los resultados de este ensayo están regulados por los límites normativos en cada una de las diferentes clases de cementos, los valores arrojados se encuentran recogidos en la Tabla III.11.

Tabla III.11. Valores del ensayo de Principio y Fin de fraguado sobre las muestras.

MUESTRA	PRINCIPIO DE FRAGUADO (min)	FIN DE FRAGUADO (min)	Clase de resistencia	Tiempo de fraguado UNE-EN 196-3	
				Inicio (min)	Final (h)
M-1	165	250	32.5 R	≥75	
M-2	145	200	42.5 R	≥60	≤12
M-3	135	250	52.5 R	≥45	
M-4	150	195			
M-5	150	205			
M-6	135	190			
CEM I	145	230			

Los valores varían entre las muestras, a excepción de M-4 y M-5 que tienen resultados idénticos. Aliabdo et al., (2014) obtuvieron resultados similares indicando que no existen variaciones entre las muestras ensayadas hasta el 15% de adición.

Por otro lado, Bignozzi (2010), obtuvo un valor del principio de fraguado en una muestra del 25% de adición de polvo de mármol idéntico a la M-6, y consideraron que los incrementos en los tiempos de principio de fraguado con respecto al CEM-I se debieron a la presencia de impurezas orgánicas ($\leq 1\%$), que reducen ligeramente las reacciones del principio de fraguado. La muestra M-1 difirió en los tiempos de fraguado inicial y final de la muestra de control CEM-I, aunque los tiempos restantes obtenidos fueron los mismos (M-2) o variaron en un 3% (M-4, M-5) o un 7% (M-3, M-6) con respecto a CEM-I. Las reacciones de fraguado inicial están condicionadas por la cantidad añadida a la mezcla y por la posible presencia de impurezas orgánicas.

3.2.3. Estabilidad de volumen

Los valores se muestran en la Tabla III.12 y se comparan con la muestra de referencia CEM-I. El ensayo se repitió en fechas posteriores, obteniendo idénticos resultados.

Tabla III.12. Valores del ensayo de Estabilidad de volumen.

MUESTRA	ESTABILIDAD DE VOLUMEN \bar{X} (mm)	Clase de resistencia	Estabilidad de volumen UNE-EN 196-3. (expansión) mm
M-1	0.5	32.5 R	≤10
M-2	1.0	42.5 R	
M-3	0.5	52.5 R	
M-4	1.0		
M-5	0.5		
M-6	1.0		
CEM I	0.5		

Los valores cumplen con el límite establecido por la UNE-EN 196-3:2005, donde la expansión admisible no debe de exceder de 10 mm. Los resultados de las muestras M-1, M-3 y M-5 fueron idénticos a los del control con cemento CEM-I. La muestra M-6, con mayor porcentaje de sustitución, tuvo un valor de 1 mm, muy inferior al límite establecido. Por lo tanto, la estabilidad del volumen de la pasta de cementación no se ve afectada al reemplazar el clínker con polvo de mármol.

Aliabdo et al. (2014) informaron de valores medios > 2 mm para muestras con adiciones porcentuales de 0, 5, 10 y 15%, que difirieron en 0.5, aunque los valores de expansividad disminuyeron con el porcentaje de adición más alto. La expansión de las pastas de cemento M-1, M-3 y M-5 fue idéntica a la de CEM-I; por lo tanto, la sustitución del clínker por polvo de mármol no afectó la estabilidad del volumen de la pasta cementante.

3.3. Ensayos en Estado Endurecido

3.3.1. Ensayo de resistencia a flexo-tracción

La Tabla III.13 muestra los valores del ensayo de resistencia a la flexo-tracción como la media aritmética de los resultados individuales en un conjunto de tres probetas de ensayo preparado para cada muestra y edad.

Tabla III.13. Valores del ensayo de Resistencia a flexo-tracción.

TIEMPO DE CONSERVACIÓN (Días)	M-1 (Mpa) \bar{X}	M-2 (Mpa) \bar{X}	M-3 (Mpa) \bar{X}	M-4 (Mpa) \bar{X}	M-5 (Mpa) \bar{X}	M-6 (Mpa) \bar{X}	CEM I (Mpa) \bar{X}
2	2.8	2.4	2.8	3.2	2.3	2.2	4.8
7	4.4	4.0	3.9	3.5	3.3	3.2	11.8
28	11.7	9.0	8.2	6.5	6.2	5.4	12.4
90	12.7	10.5	10.2	8.7	8.5	7.9	9.9
365	12.8	10.0	10.0	9.1	9.4	8.6	10.4

No se establecen prescripciones mecánicas para los ensayos de resistencia a la flexo-tracción en la norma europea UNE-EN 196-1 o EN-197-1 ni en las directrices nacionales de la RC-16. Los valores de todas las muestras aumentaron con el tiempo de conservación. El valor más alto se obtuvo para la muestra M-1, mientras que los valores para M-2 y M-3 fueron virtualmente idénticos a la edad de 365 días.

La resistencia a la flexo-tracción aumentó con una mayor edad de curado para todas las muestras. Se han realizado pocos estudios de resistencia a la flexo-tracción dentro de las investigaciones de la adición de polvo de mármol al cemento, varios autores Ergün (2011) y Binici et al. (2007) consideran un incremento de dicha resistencia para porcentajes de adición del 5%, mientras que otros como Rana et al. (2015), Degirmenci et al. (2009) y Wu et al. (2001) establecen una disminución entre el 5% y el 15% respecto a su muestra de control, en función del porcentaje de adición en cada ensayo. M-1 solo mostró un resultado de resistencia a la flexo-tracción más alto que el de la muestra de control CEM-I a la edad de 365 días. Los valores fueron prácticamente idénticos para M-2 y M-3, mientras que los valores para M-1 y M-5 fueron un 10% más bajos que los de CEM-I y el valor para M-6 fue un 20% más bajo.

3.3.2. Ensayo de resistencia a compresión

La Tabla III.14 enumera los resultados del ensayo de resistencia a la compresión como la media aritmética de los seis resultados individuales obtenidos de las seis determinaciones realizadas en un conjunto de tres probetas de ensayo. Si uno de los

resultados de las seis determinaciones variaba $> \pm 10\%$ con respecto a la media, se descartaba y se calculaba la media aritmética de los cinco resultados restantes. En el presente caso, ninguna determinación mostró este grado de variación.

Tabla III.14. Valores del ensayo de resistencia a compresión.

TIEMPO DE CONSERVACIÓN (Días)	M-1 (Mpa) \bar{X}	M-2 (Mpa) \bar{X}	M-3 (Mpa) \bar{X}	M-4 (Mpa) \bar{X}	M-5 (Mpa) \bar{X}	M-6 (Mpa) \bar{X}	CEM I (Mpa) \bar{X}
2	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	22.4
7	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	38.3
28	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	50.3
90	48.6	59.5	59.7	49.6	45.6	41.7	52.2
365	61.1	60.8	61.7	55.0	50.4	44.1	59.6

Como se observa en la Tabla III.14, los resultados para todas las muestras aumentaron progresivamente con una mayor edad de curado, y M-1, M-2 y M-3 mostraron valores muy similares a la edad de 365 días. A esta edad, se encontró una diferencia del 5% entre las muestras M-4, M-5 y M-6. Asimismo, las resistencias disminuyeron con mayor porcentaje de adición de polvo de mármol a excepción del M-3, que mostró mayor resistencia en comparación con M-1 y M-2.

Éste es el ensayo más ampliamente aplicado en la investigación sobre el polvo de mármol como sustituto del clínker en el cemento; sin embargo, los hallazgos publicados han diferido, como es una reducción en la resistencia a la compresión registrada por Rana et al. (2015), Rodrigues et al. (2015), Corinaldesi et al. (2010) y Gesoglu et al. (2012) pero un aumento del 6% por Rahimi et al. (2016) y 71% por Binici et al. (2007). Como se observa en la Figura III.4, la muestra de control CEM-I obtuvo una alta resistencia a los 2 y 7 días, superando notablemente los valores registrados en las muestras M-1 a M-6.

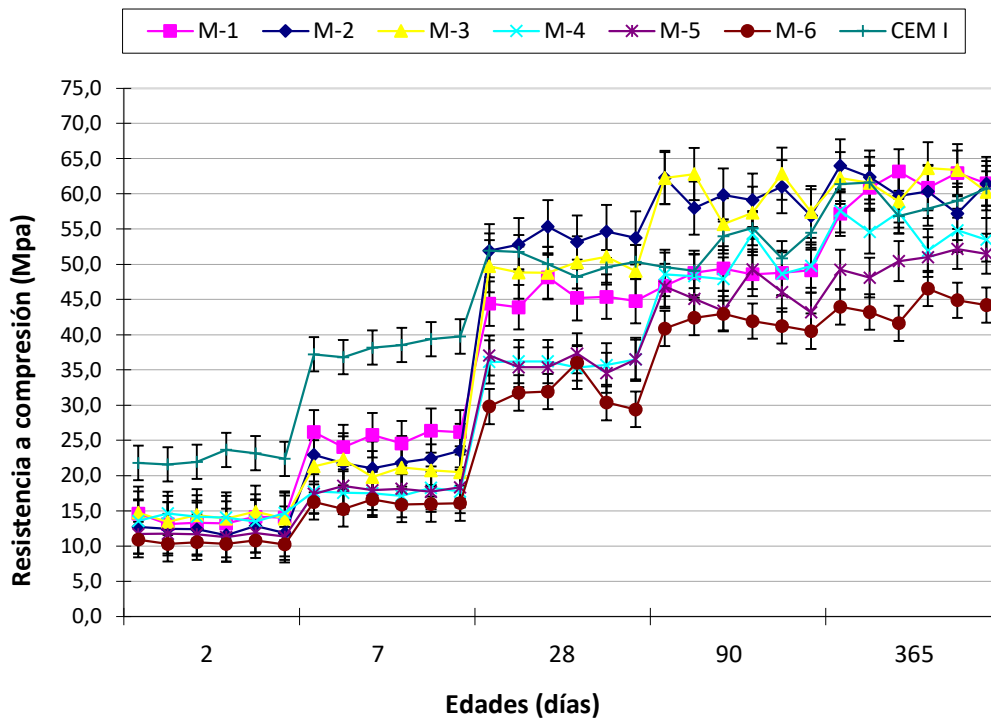


Figura III.4. Evolución resultados del ensayo de compresión de todas las muestras.

La muestra de control es cemento tipo CEM-I (42.5R), correspondiente a una clase de resistencia 42.5 de cemento Portland con alta resistencia inicial de acuerdo con las prescripciones de la RC-16, conservando una resistencia a la compresión > 20 Mpa a los 2 días y > 42.5 Mpa a 28 días.

Los datos de la Tabla III.14 muestran que la muestra de control CEM-I alcanzó el valor de referencia; sin embargo, las muestras restantes no tuvieron la resistencia inicial de un cemento de clase de resistencia 42.5R, ninguna alcanzó 20 Mpa a los 2 días y solo las muestras M-1, M-2 y M-3 excedieron 42.5 Mpa a los 28 días, y el valor de la muestra M-2 fue incluso mayor que el del CEM-I. Con respecto a las prescripciones mecánicas y físicas para cementos comunes recogidas en la Recepción de Cementos RC-16, el tiempo de principio de fraguado de todas las muestras fue mayor que el requerido para cualquier clase de resistencia de cemento. Asimismo, la expansión máxima de las

muestras fue de 1 mm, muy inferior al límite de 10 mm establecido para la estabilidad de volumen.

La Tabla III.15 (Cementos comunes) de RC-16 define los tipos de cemento en función de sus componentes principales. La adición de polvo de mármol del 5 al 25% con una reducción del clínker en el mismo porcentaje produce las siguientes opciones de clasificación:

Tabla III.15. Designaciones posibles de la pasta cementante según RC-16.

MEZCLA CEMENTANTE			DESIGNACIÓN RC-16	
MUESTRA	% POLVO DE MÁRMOL	CLINKER		
M1	0	100	CEM-I	
M2	5	95	CEM-I	
M3	10	90	CEM-II/A-L	CEM-II/A-LL
M4	15	85	CEM-II/A-L	CEM-II/A-LL
M5	20	80	CEM-II/A-L	CEM-II/A-LL
M6	25	75	CEM-II/B-L	CEM-II/B-LL

La especificación en LL o L, dependerá de que el contenido de carbono orgánico total (TOC), determinado conforme a la norma UNE-EN 13639:2002, sea inferior al 0.20% en masa para calizas LL, o inferior al 0.50% en masa para calizas L.

La Tabla III.16 muestra la comparación de las propiedades mecánicas de las muestras M-1 a M-6 con las prescripciones mecánicas en RC-16.

Tabla III.16. Comparación con prescripciones mecánicas de la RC-16.

Clase Resistente	Resistencia a compresión UNE-EN 196-1	M-1 (Mpa) \bar{X}	M-2 (Mpa) \bar{X}	M-3 (Mpa) \bar{X}	M-4 (Mpa) \bar{X}	M-5 (Mpa) \bar{X}	M-6 (Mpa) \bar{X}	TIEMPO DE CONSERVACIÓN (Días)	
32.5N	Resistencia inicial 2 días	-	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
	7 días	≥ 16.0	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Resistencia nominal 28 días	$\frac{\geq 32.5}{\leq 52.5}$	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28
32.5R	Resistencia inicial 2 días	≥ 10.0	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
	7 días	-	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Resistencia nominal 28 días	$\frac{\geq 32.5}{\leq 52.5}$	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28
42.5N	Resistencia inicial 2 días	≥ 10.0	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
	7 días	-	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Resistencia nominal 28 días	$\frac{\geq 42.5}{\leq 62.5}$	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28
42.5R	Resistencia inicial 2 días	≥ 20.0	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
	7 días	-	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Resistencia nominal 28 días	$\frac{\geq 42.5}{\leq 62.5}$	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28

La Tabla III.16 muestra que para la muestra M-1, la resistencia inicial fue de 10.0 Mpa a los 2 días y 16.0 Mpa a los 7 días, con una resistencia nominal de 42.5 Mpa, 62.5 Mpa y 52.5 Mpa a los 28 días, dando una clase resistente de 32.5 N, 32.5R y 42.5 N. Para la muestra M-2, la resistencia inicial fue de 10.0 Mpa a los 2 días y 16.0 Mpa a los 7 días, con una resistencia nominal de 42.5 Mpa y 62.5 Mpa pero no 52.5 Mpa a los 28 días; limitando la clase de resistencia a 42.5 N. Con un porcentaje de adición de 10% de polvo de mármol, la resistencia inicial de la muestra M-3 fue de 10.0 Mpa a los 2 días y de 16.0 Mpa a los 7 días, y su resistencia nominal fue de 42.5 Mpa, 62.5 Mpa y 52.5 Mpa a los

28 días, lo que da una clase resistente de 32.5 N, 32.5 R y 42.5 N. Las resistencias iniciales de las muestras M-4, M-5 y M-6 fueron de 10.0 Mpa a 2 días y 16.0 Mpa a los 7 días, y sus resistencias nominales fueron 32.5 Mpa y 52.5 Mpa a los 28 días, dando una clase resistente de 32.5 N y 32.5 R.

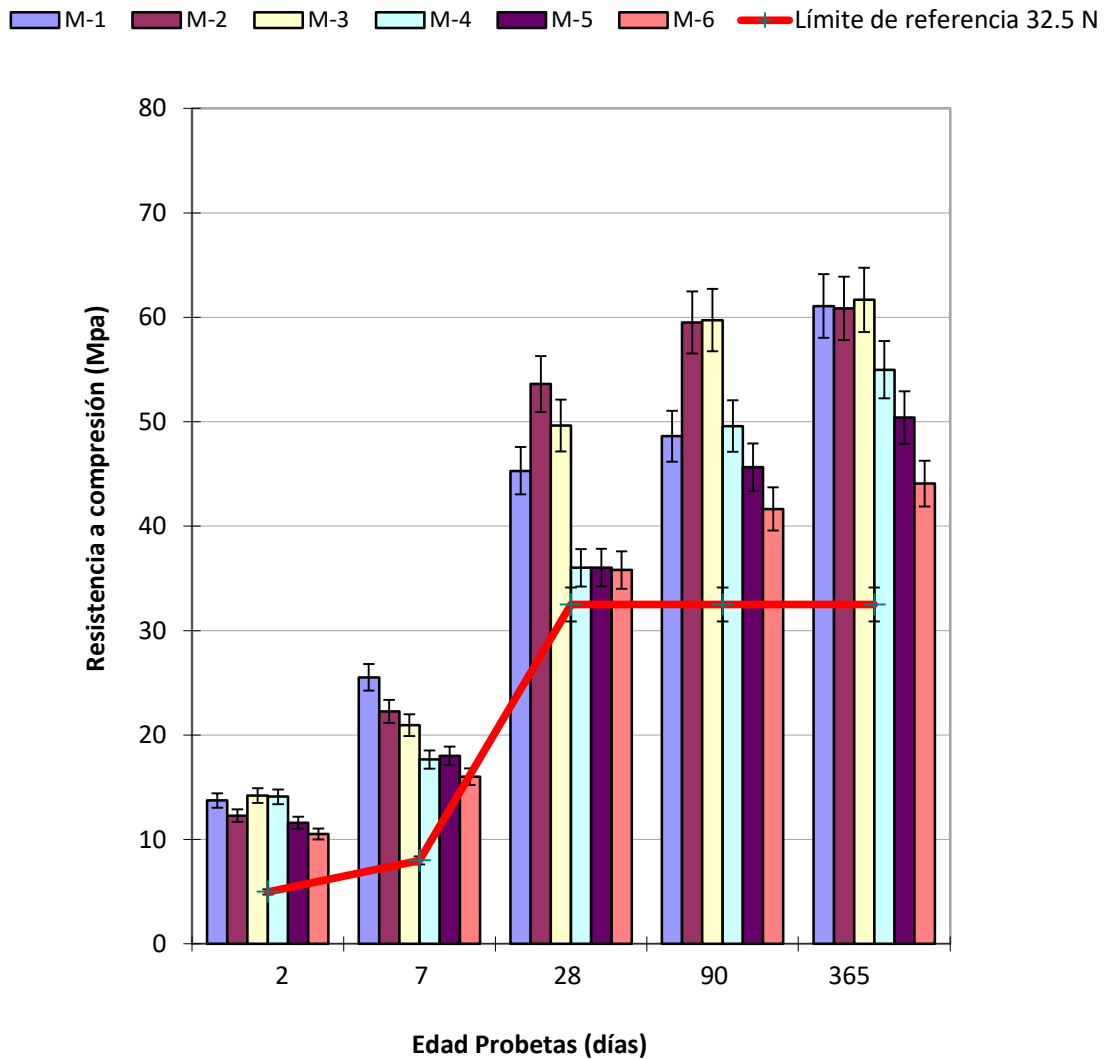


Figura III.5. Ejemplo de comparación con límite de referencia de 32.5N.

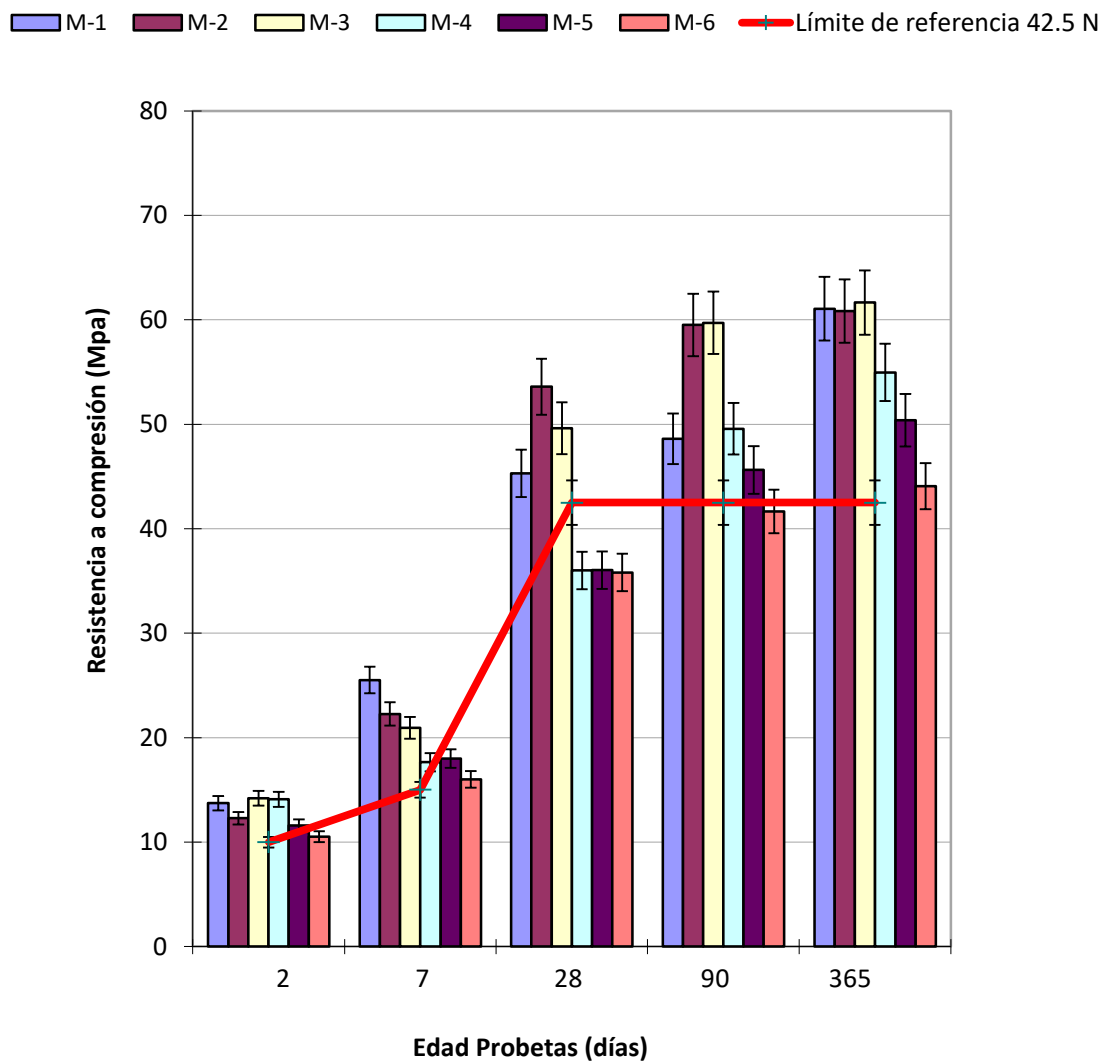


Figura III.6. Ejemplo de comparación con límite de referencia de 42.5N.

Las Figuras III.5 y III.6 representan comparaciones entre muestras y clases de resistencia 32.5 N y 42.5 N en cementos comunes. Los resultados muestran que las muestras cumplen con los requisitos mecánicos y físicos de los cementos comunes en términos de tiempo de principio de fraguado y estabilidad de volumen, pero su resistencia a la compresión requiere un análisis detallado. La resistencia a la compresión aumentó con el tiempo para cada muestra. Un porcentaje de polvo de mármol del 10% obtuvo los mejores resultados a los 365 días.

4. CONCLUSIONES

- La composición mineralógica del polvo de mármol utilizado en este estudio se basa en la presencia de CaO, con valores superiores al promedio registrado en otros estudios. El análisis fisicoquímico confirmó su viabilidad como subproducto puro y limpio.
- La trabajabilidad de la pasta varía según el porcentaje de adición de polvo de mármol. Los tiempos de fraguado inicial y final se alteran cuando la mezcla de cemento contiene un 10% de polvo de mármol. Los valores de expansión de las muestras con adición de polvo de mármol son los mismos que los de la serie control, alcanzando las muestras M-2, M-4 y M-6 un valor de 1 mm.
- Los resultados del ensayo a flexo-tracción para las muestras M-1, M-2 y M-3 a los 365 días son idénticos a los de la serie de control. Los datos de resistencia a flexo-tracción son siempre más bajos para las muestras M-4, M-5 y M-6 que para las series de control, aunque esta diferencia se reduce a edades de curado más altas.
- La resistencia a la compresión es mayor en muestras con adiciones de porcentaje de polvo de mármol de hasta un 10% que en la serie de control. La resistencia a la compresión a las edades de curado de 90 y 365 días es > 50% de los valores de resistencia de referencia a los 28 días. Curiosamente, ningún estudio publicado ha alcanzado la edad de 365 días y pocos estudios han superado los 28 días.
- La mezcla cementante presentada cumple con los criterios fisicoquímicos para la utilización de polvo de mármol dentro del rango porcentual estudiado en la preparación del cemento CEM-II. Además, i) las muestras estudiadas cumplen los criterios de la UNE-EN 196-3 para cualquier clase de resistencia según los ensayos realizados sobre la pasta de cemento en estado fresco, y ii) estas muestras pueden clasificarse como CEM-II de acuerdo con las prescripciones de la RC- 16, con una clase de resistencia que varía en función del porcentaje de adición de polvo de mármol.
- Finalmente, con respecto a la viabilidad técnica de utilizar residuos de fabricación de mármol ornamental como aditivo al clínker para formar una mezcla cementante, el

porcentaje óptimo de adición es del 10% para obtener CEM-II (32,5 N), CEM-II (32,5 R), y CEM-II (42,5 N).

5. REFERENCIAS.

Acchar, W., Vieira, F., Hotza, D. (2006) Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Materials Science and Engineering*, **419**: 306–309.

AENOR, “UNE-EN 13639:2002. Determinación del carbono orgánico total en la caliza.” AENOR, Madrid, 2002.

AENOR, “UNE-EN 12620:2003. Áridos para hormigón.” AENOR, Madrid, 2003.

AENOR, “UNE-EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.” AENOR, Madrid, 2005.

AENOR, “UNE-EN 196-3:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad.” AENOR, Madrid, 2009.

AENOR, “UNE-EN 197-1. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.” Madrid, 2011.

AENOR, “UNE 80300:2019 IN. Cementos. Recomendaciones para el uso de los cementos.” Madrid, 2019.

Akbulut, H., Gürer, C. (2007) Use of aggregates produced from marble quarry waste in asphalt pavements. *Building Environmental*, **42**(5): 1921–1930.

Aliabdo, A.A., Abd Elmoaty, A.E.M., Auda, E.M. (2014) Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete. *Construction and Building Materials*, **50**:24-41.

Alier, J. M. (2007) El ecologismo popular. *Ecosistemas* **3**(16): 148–151.

Andre, A., Brio, J., Rosa, A., Pedro, D. (2014) Durability performance of concrete incorporating coarse aggregate from marble industry waste. *Journal Cleaner Production*, **65**: 289–396.

Batstone, R., Smith, J.E., Wilson, D., Dickson, W., Bonilla Dominguez, U., Vasquez García, J. Safe disposal of hazardous waste; the special need and problems of developing countries. Lima, 1989.

Bignozzi, M.C. (2010) The Use of Industrial Waste for the Production of New Blended Cement. In *Waste Management: Research Advances to Convert Waste to Wealth*, Nova Science, Ed. New York, 191–201.

Bilgin, N., Yeprem, H.A., Arslan, S., Bilgin, A., Günay, E., Marsoglu, M. (2012) Use of waste marble powder in brick industry. *Construction and Buildings Materials*, **29**: 449-457.

Binici, H., Kaplan, H., Yilmaz, S. (2007) Influence of marble and limestone dusts as additives on some mechanical properties of concrete. *Scientific Research and Essay*, **2**(9): 372–379.

Binici, H., Shah, T., Aksogan, O., Kaplan, H. (2008) Durability of concrete made with granite and marble as recycle aggregates. *Journal of Materials Processing Technology*, **208**(1-3): 299-308.

Bustillo, L., Calvo, M., Fueyo, J.P.Y. Rocas Industriales. Tipología, aplicaciones en la construcción y empresas del sector Madrid, Ed. Rocas y Minerales, 2003.

Chindapasirt, P., Jaturapitakkul, C., Sinsiri, T. (2005) Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cement Concrete Composite*, **27**(4): 425–428.

Corinaldesi, V., Moriconi, G., Naik, T.R. (2010) Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, **24**(1): 113–117.

Degirmenci, N., Yilmaz, A. (2009) Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars. *Construction and Building Materials*, **23**(1):284–288.

Demirbas, A., Aslan, A. (1998) Effects of ground hazelnut shell, wood and tea waste on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research*, **28**:1101–1104.

Dodson, V. H. (1988) Low cement/high fly ash concretes: their properties and response to chemical admixtures, in Materials Research Society Symposium Proceedings, 199–207.

Erdem, T.K., Meral, C., Tokyay, M., Erdogan, T. (2007) Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements. *Cement Concrete Composite*, **29**: 13–21.

Ergün, A. (2011) Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, **25**(2): 806–812.

Gesoğlu, M., Güneyisi, E., Kocabağ, M.E., Bayram, V., Mermerdaş, K. (2012) Fresh and hardened characteristics of self compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash. *Construction and Building Materials*, **37**: 160–170.

Hebhoub, H., Aoun, H., Belachia, M., Houari, H., Ghorbel, E. (2011) Use of waste marble aggregates in concrete. *Construction and Building Materials*, **25**(3): 1167–1171.

Huang, Y., Bird, R., Heidrich, O. (2007) A review of the use of recycled solid waste materials in asphalt pavements. *Resources, Conservation and Recycling*, **52**(1): 58–73.

Ingram, K., Daugherty, K. (1991) A review of limestone additions to Portland cement and concrete. *Cement Concrete Composite*, **13**: 165–170.

Jordan Vidal, M. M. Aplicación del residuo polvo de mármol en cerámica estructural. Universitas Miguel Hernández (2008).

Lippiatt, B., Ahmad, S. (2004) Measuring the life-cycle environmental and economic performance of concrete: the BEES approach, in International workshop on sustainable development and concrete technology.

Martins, P., Brito, J., Rosa, A., Pedro, D. (2014) Mechanical performance of concrete with incorporation of coarse waste from the marble industry. *Materials Research*, **17**(5): 1093-1101.

Mihelcic, J., Eatmon, T., Harris, R., Muga, H. (2007) Engineering sustainable construction materials for the developing world: a meta-discipline approach to engineering education. *The International Journal of Engineering Education*, **23**(6): 1116–1125.

M. de la Presidencia, Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos RC-16. ESPAÑA, 2016, pp. 45755–45824.

Morejon Salup, L. Morteros de cemento con adiciones de humo de sílice y nanosílice. Universidad Politécnica de Madrid, 2015.

Puertas, F. (1993) Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico. *Materiales de Construcción*, **43**:37–48.

Rahal, K. (2007) Mechanical properties of concrete with recycled coarse aggregate. *Building Environmental*, **42**(1): 407–415.

Rahimi, S.R., Nikbin, I.M., Allahyari, H., Habibi, T.S. (2016) Sustainable approach for recycling waste tire rubber and polyethylene terephthalate (PET) to produce green concrete with resistance against sulfuric acid attack. *Journal Cleaner Production*, **126**: 166–177.

Rana, A., Kalla, P., Csetenyi, L.J. (2015) Sustainable use of marble slurry in concrete. *Journal Cleaner Production*, **94**: 304–311.

Rana, A., Kalla, P., Verma, H.K., Mohnot, J.K. (2016) Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. *Journal Cleaner Production*, **135**: 312–331.

Rodrigues, R., Brito, J.D., Sardinha, M. (2015) Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge. *Construction and Building Materials*. 2015.

Saboya, F., Xavier, G., Alexandre, J. (2007) The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. *Construction and Building Materials*, **2**:15-90

Santos Ruiz, J. Estudio para tratar de identificar posibles aplicaciones industriales para los residuos generados en el proceso de corte y elaboración de piedra natural, en concreto del mármol, analizando su viabilidad técnica y económica. Universidad Politécnica de Cataluña (2004).

Shah V., Bishnoi S. (2015) Use of Marble Dust as Clinker Replacement in Cements. In: Matsagar V. (eds) *Advances in Structural Engineering*. Springer, New Delhi.

Silva, R.V., Brito, J., Dhir, R.K. (2017) Availability and processing of recycled aggregates within the construction and demolition supply chain: a review. *Journal Cleaner Production*, **143**: 598–614.

Singh, S., Nagar, R., Agrawal, V., Rana, A., Tiwari, A. (2016) Sustainable utilization of granite cutting waste in high strength concrete. *Journal Cleaner Production*, **116**: 223–235.

Tokyay, M. *Cement and concrete mineral admixtures*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2016.

Topçu, I. B., Bilir, T., Uygunoğlu, T. (2009) Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **23**(5): 1947–1953.

Tozsın, G. (2016) Inhibition of acid mine drainage and immobilization of heavy metals from copper flotation tailings using a marble cutting waste. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, **23**(1): 1-6.

Vadillo, L., López, C., González, A., Navarro, E., Vázquez, A. *Manual de reutilización de residuos de la industria minera, siderometalúrgica y termoeléctrica*. Madrid, 1995.

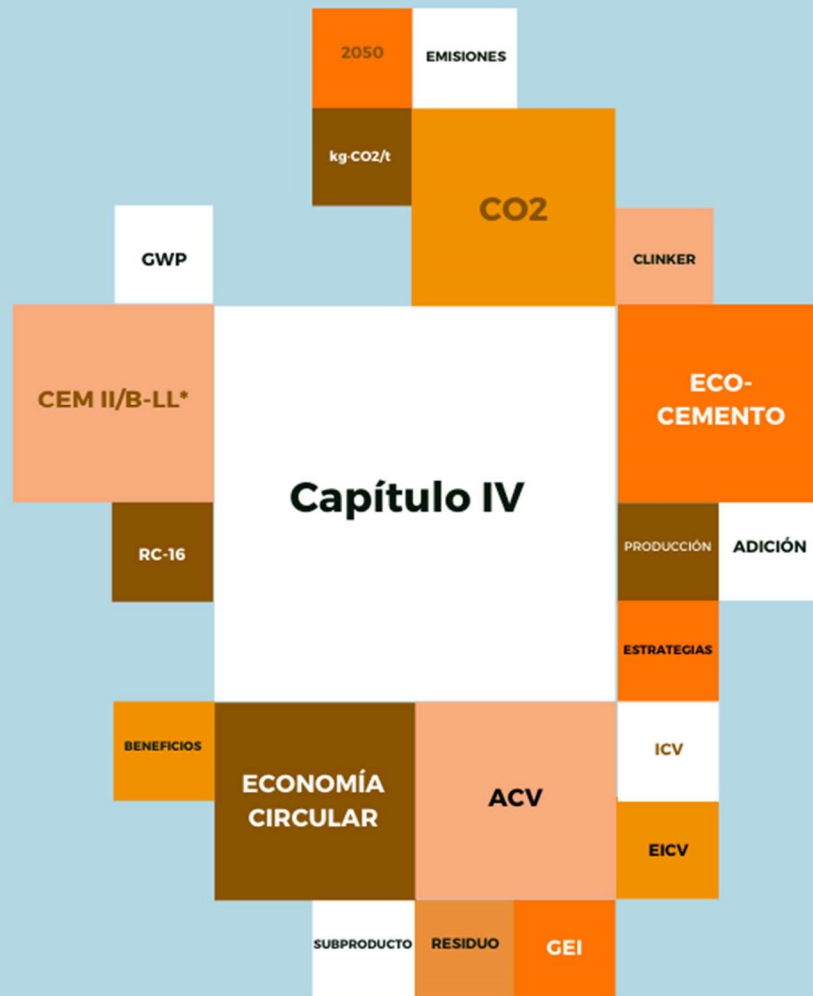
Valdez, P., Barragán, B., Girbes, I., Shuttleworth, N., Cockburn, A. (2010) Uso de residuos de la industria del mármol como filler para la producción de hormigones autocompactantes. *Materiales de Construcción*, **61**(301): 61–76.

Van der Linden, Maskell, C.A.J. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.

Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., Meida, L.O. (2001) Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual Review of Energy and the Environment*, **26**: 303–329.

Wu, K.R., Chen, B., Yao, W., Zhang, D. (2001) Effect of coarse aggregate type on mechanical properties of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, **31**(10): 1421–1425.

Yen, C.L., Tseng, D.H., Lin, T.T. (2011) Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. *Chemosphere*, **84**(2): 220–226.



CAPÍTULO IV.

ANÁLISIS DE LAS MEJORAS AMBIENTALES EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO USANDO EL POLVO DEL LODO RESIDUAL DE MÁRMOL COMO MATERIA PRIMA MEDIANTE EL USO DE LA HERRAMIENTA DEL ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA

1. INTRODUCCIÓN

La producción de cemento se ha mantenido constante en esta última década a nivel mundial tras la crisis de 2008, llegando a alcanzar los 4.100 millones de toneladas métricas en 2019 (US Geological Survey, 2020), como se puede apreciar en la Figura IV.1.

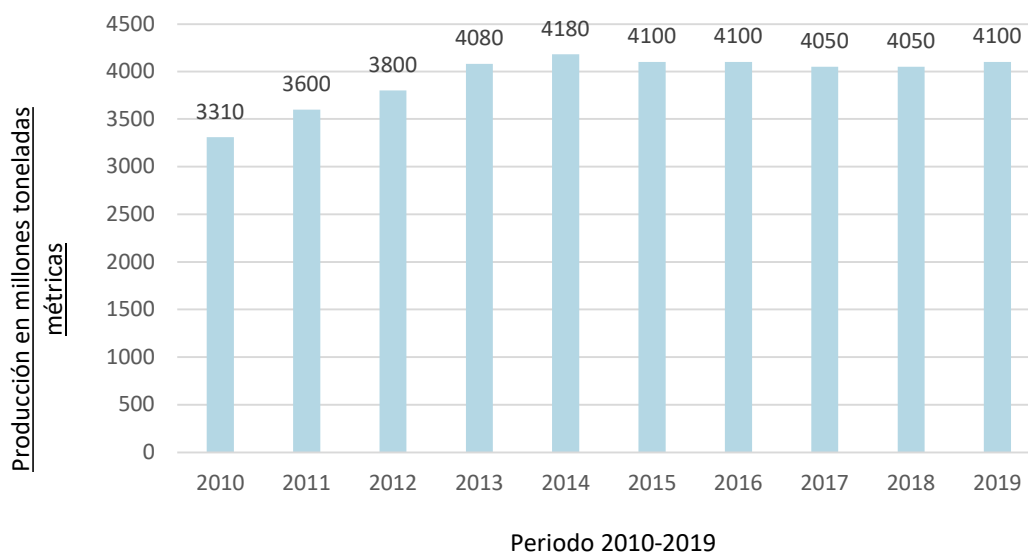


Figura IV.1. Producción de cemento a nivel mundial. Fuente: Statica[®].

Según la última actualización dada por la Agencia Internacional de la Energía, el sector cementero aumentará sus emisiones directas de CO₂ a nivel mundial en un 4% para 2050, para un crecimiento esperado del 12% en la producción de cemento durante el mismo período (IEA, 2018).

La industria del cemento tiene un aporte determinado entre el 5 y el 8% de las emisiones globales de CO₂ (Worrell et al., 2001; Lehne et Preston, 2018), llegándose a estimar en 1,50 ± 0,12Gigatoneladas de CO₂ en el año 2018 (Andrew, 2019). Es el proceso de calcinación el que aporta la mitad del CO₂ emitido (Huntzinger et al., 2009; Chen et al., 2010) estimando que 850 kg. De CO₂ son emitidos por cada tonelada de clínker producida (Puertas et al., 2008).

De forma más precisa, la base de datos del *Cement Sustainability Initiative* (CSI) informa en su última actualización de una emisión específica de 836 kg·CO₂/t de clínker en 2018, obteniéndolo del análisis del 21% de las plantas de cemento en todo el mundo (CSI, 2018)^a. Del análisis de esta base de datos podemos observar que existe una tendencia

decreciente desde el año 2015, cuyo valor era de 844 kg-CO₂/t de clínker. Así, según esta base de datos, en España, se produjeron 12.700.000 toneladas de clínker en 2018, según el 63% de las plantas productoras, y con una emisión de 11.100.000 toneladas de CO₂ (CSI, 2018)^b.

Estas emisiones de CO₂ del proceso de combustión del clínker procede de la combustión de combustibles fósiles para generar energía térmica, y como CO₂ del proceso de la descomposición del CaCO₃ en CaO y CO₂ en el proceso de calcinación (descarbonatación de la piedra caliza) (Kim et Hwang, 2013). Las emisiones indirectas de CO₂ son el resultado de la producción de energía eléctrica, pero también del transporte y la logística relacionados con el cemento. Como indica Schneider (2019), el mayor potencial de reducción de CO₂ radica en la sustitución del clínker por materiales cementosos suplementarios adecuados, por lo que su disponibilidad juega un papel importante y también los requisitos de rendimiento y durabilidad para los hormigones correspondientes. El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) establece que la sustitución de materiales podría utilizarse para reducir las emisiones globales de CO₂, por ejemplo, la adición de subproductos o materiales de desecho como planteamos en esta tesis.

Es por ello que es importante centrar los esfuerzos de disminución, no sólo en el citado proceso de calcinación, sino también en el resto de procesos que participan en el otro 50% de emisión, así como considerar la disminución del consumo de materias primas, ya que para la producción de 1 tonelada de clínker se utilizan 1.7 toneladas de materias primas (caliza, arcilla, etc.) (Puertas et al., 2008).

En esta línea de actuación trabajó el grupo de trabajo de técnicos establecido por la Iniciativa de Construcción Sostenible y Clima del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP-SBCI), revisando tecnologías alternativas que fueran prácticas en la reducción de emisiones de CO₂ y aumentando la eficiencia de los materiales en toda la cadena de valor de la industria del cemento, sin representar un coste elevado (Scrivener et al., 2018). Consideran que aumentar el nivel promedio de sustitución de clínker en el cemento hasta alcanzar el 40%, mediante el uso de una serie de alternativas, podría evitar hasta 400 millones de toneladas de CO₂ al año.

Este planteamiento de reducción de emisiones de gases de efectos invernadero viene impuesto desde hace años por los acuerdos ambientales, como es el Protocolo de Kyoto cuyo segundo periodo de vigencia termina a finales de 2020, y las futuras medidas del Acuerdo de París de 2015.

La Unión Europea estableció un sistema de comercio de emisiones de CO₂, siendo una herramienta clave para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de forma rentable. Limita las emisiones de más de 11.000 instalaciones que utilizan energía pesada (centrales eléctricas y plantas industriales), así como las aerolíneas que operan entre Estados de la Unión. El sistema de comercio de derechos de emisión de la UE ha demostrado ser una herramienta eficaz para impulsar la reducción de emisiones de forma rentable. Las emisiones de las instalaciones cubiertas por el sistema de comercio de derechos de emisión disminuyeron aproximadamente un 35% entre 2005 y 2019 (Comisión Europea, 2020)^a.

Para alcanzar los objetivos climáticos en la Unión Europea, la cantidad total de derechos de emisión en el mercado de carbono seguirá disminuyendo a una tasa anual cada vez más alta después de 2020, a un ritmo de reducciones anuales de derechos de emisión al 2,2% a partir de 2021. El marco político lo establece la Directiva (UE) 2018/410 del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo para mejorar las reducciones de emisiones rentables y las inversiones bajas en carbono en Europa (Parlamento Europeo, 2018).

En virtud del Acuerdo de París la Unión Europea se ha comprometido a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 40% para 2030 en comparación con los niveles de 1990 (Comisión Europea, 2020)^b. Este compromiso se aplica a las emisiones de gases de efecto invernadero de todas las actividades antropogénicas. Para lograr este objetivo, las emisiones industriales de gases de efecto invernadero incluidas en el sistema comercial de derechos de emisión deben reducirse en un 43% en comparación con 2005. La estrategia y visión a largo plazo de la Comisión Europea se presentó en noviembre de 2018 y busca establecer una economía climáticamente neutra 2050 y reducir entre el 80% y el 95% de las emisiones de gases de efecto invernadero para entonces (frente a 1990) (Comisión Europea, 2018).

La industria europea del cemento se rige por la Directiva 2003/87/CE, que limita las emisiones de CO₂ a través de la asignación de cantidades máximas de emisión según

sector y método de cálculo (derechos de emisión), y del nivel de utilización de los instrumentos disponibles para el cumplimiento del compromiso de reducción adquirido por cada Estado miembro.

El objetivo de nuestra investigación, la reducción de las emisiones de CO₂ en la fabricación de cemento a través de la utilización de residuos, se enmarcaría dentro de los Mecanismos de Desarrollo Limpio, existiendo publicaciones que han estudiado diferentes alternativas desde el ámbito de la gestión empresarial (Gessa and Sancha, 2016).

Las mejoras ambientales consideradas serán la disminución en el consumo de los principales combustibles fósiles y de materias primas, emisiones atmosféricas, descargas de efluentes, y residuos sólidos asociados a la producción tradicional de cemento Portland. Asimismo, también habrá que tener en cuenta el beneficio ambiental de la eliminación del residuo de mármol originado en la industria extractiva minera y de manufactura del mármol, ya que actualmente se deposita en balsas de decantación como material inerte y perjudicial para el entorno.

Este problema no es único en España, en países como la India, cuya producción de piedra ornamental de mármol es de las más alta a nivel mundial, se registran 12 millones de toneladas de desechos al año (Thakur et al., 2018). En el caso de nuestro país, no existen cifras oficiales de los volúmenes de residuos originados en la industria de la piedra ornamental, y menos aún de la producción del mármol. Tal vez esto sea debido a que el residuo tiene un carácter de inerte, depositado como material de relleno una vez decantado y seco, y cuya afección principal considerada es su integración en el paisaje. Esto solo demuestra una visión cortoplacista, tanto en la gestión del residuo como de las reservas naturales.

La caracterización y estudio de las propiedades de cementos y morteros con incorporación del residuo de lodo de mármol ha sido frecuente en estos últimos años (Aruntaş et al., 2010; Bignozzi, 2010; Kavas et al., 2008; Yen et al., 2011; Baeza et al., 2014; Prusty et al., 2016; Grilo et al., 2016), si bien dichas investigaciones se han centrado en el cumplimiento normativo de composición y resistencias mecánicas (AENOR, 2005; AENOR, 2011), sin abordar el análisis del residuo del mármol desde la óptica de la mejora ambiental. Algunas de ellas hacen referencia a la reducción de la

huella de carbono (Chen et al., 2014), toda vez que la adición tiene por efecto directo la reducción del consumo de clínker de cemento, pero no aportan la justificación ambiental.

Muestra de ello es la búsqueda de las palabras clave “cemento, residuos y mármol” (*cement and waste and marble*), en la base de datos bibliográfica Scopus[®] (fecha de acceso 5 de noviembre de 2020), en el periodo de 1994 y 2020. Se aprecia en la Figura IV.2 que ha sido en los últimos cinco años donde ha habido un incremento importante y creciente de la literatura científica con estos términos de estudio, lo que es fruto del interés sobre la utilización de los residuos de mármol.

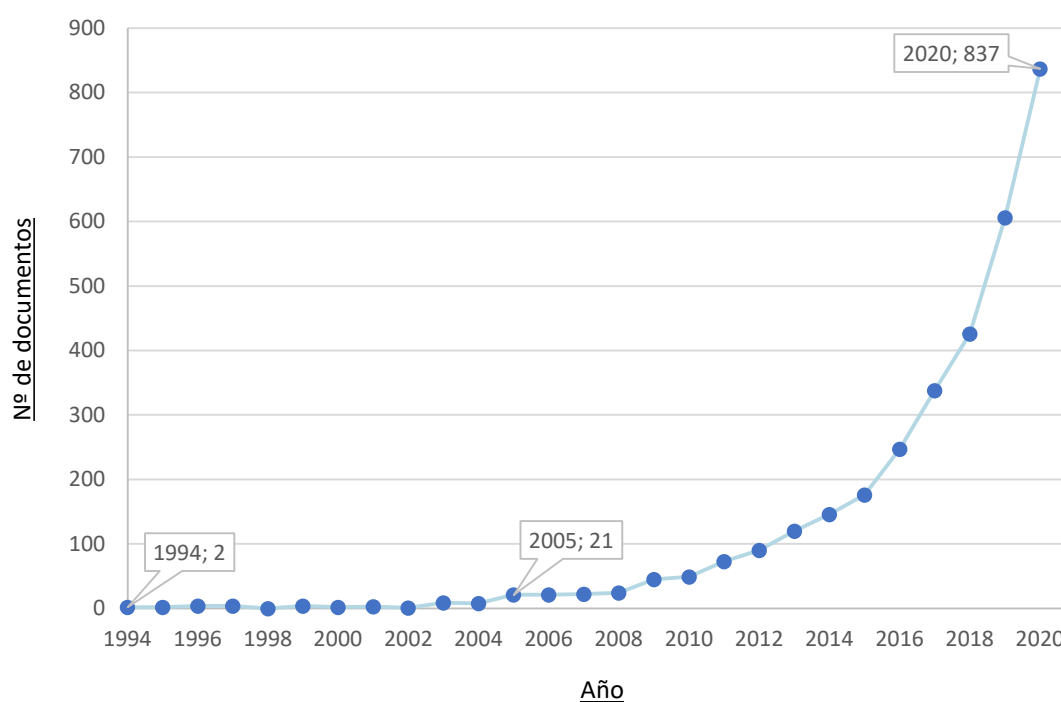


Figura IV.2. Documentos publicados para las palabras clave de estudio en el periodo 1994-2020 en la base de datos bibliográfica Scopus[®].

Este interés también es fruto de las presiones que determinados gobiernos nacionales están imponiendo a la explotación de recursos naturales en los lechos de los ríos, lo cual está limitando considerablemente el acceso a áridos naturales para su uso en cemento, morteros y hormigones de cemento. Esto unido también a las limitaciones medio ambientales que cada vez son más crecientes a la industria del cemento.

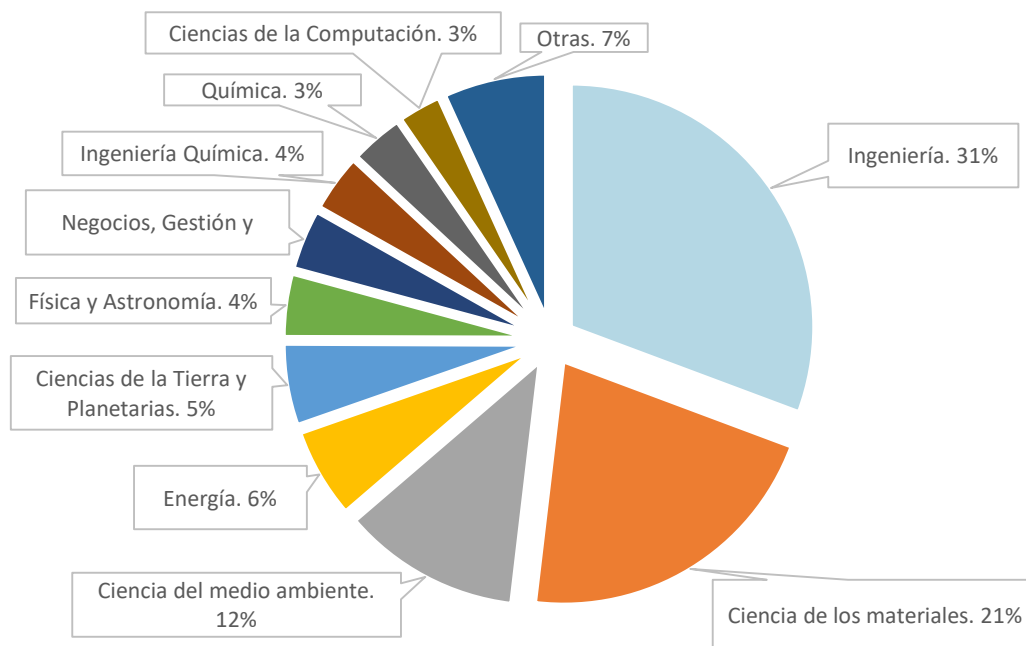


Figura IV.3. Gráfica de distribución de documentos publicados para las palabras clave de estudio, por área temática en el periodo 1994-2020 en la base de datos bibliográfica Scopus®.

La Figura IV.3 muestra que más de un tercio de los documentos están referenciados a Ingeniería (*Engineering*, 31%), el 21% a Ciencia de Materiales (*Materials Science*, 21%) y sólo una décima parte a los aspectos medioambientales (*Environmental Science*, 11.9%). Esto debería ser un indicio de la necesidad de profundizar en el estudio de las afecciones ambientales del uso de residuos de mármol en la producción de cemento.

Dentro de este análisis bibliográfico de la producción científica, es interesante apreciar el país de origen de estos documentos, ya que estas publicaciones no dejan de ser representativas de las investigaciones que se están realizando y del interés sobre el tema. En la Figura IV.4 destacan los países de India, China y Turquía con un número muy elevado de publicaciones respecto al resto de países.

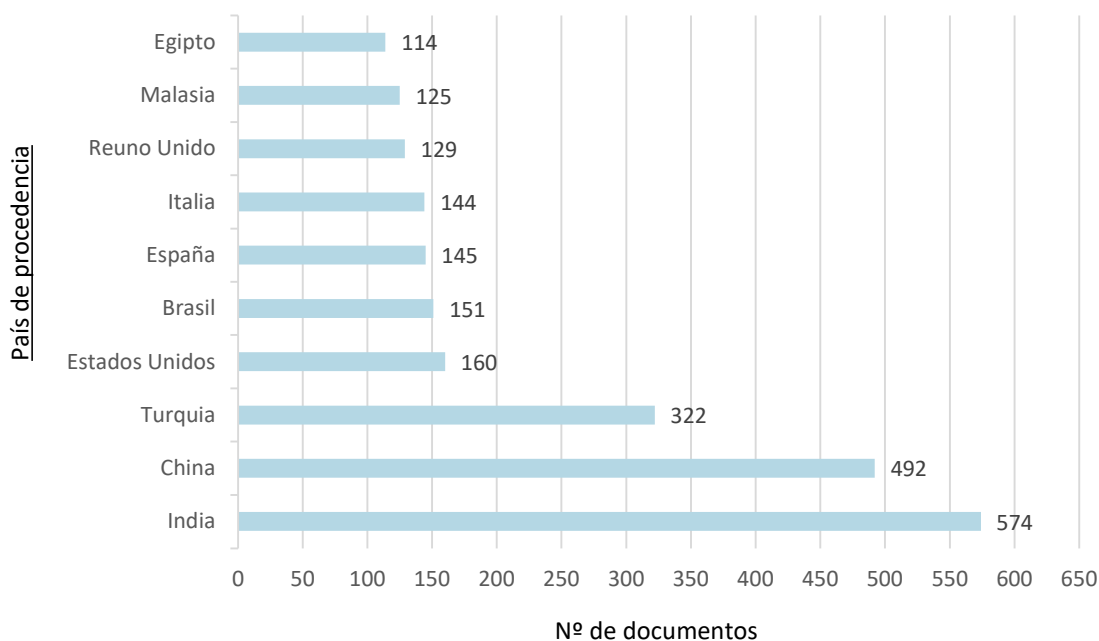


Figura IV.4. Gráfica de distribución de documentos por país de origen en el periodo 1994-2020 en la base de datos bibliográfica Scopus®.

Para plantear la estrategia de reducción de los impactos ambientales a través de la utilización del polvo de mármol residual, debemos conocer de manera resumida la forma de producción del cemento Portland y su clasificación normativa, tomando como referencia la norma UNE-EN 197-1.

Así, podemos dividir el proceso en cuatro fases:

1. Preparación y transporte de materias primas. Obtención en cantera de la caliza, arcilla, arena y mineral de hierro, con una trituración previa y su posterior transporte a la planta.
2. Procesado de materias primas. Mediante la molienda selectiva y mezcla de los componentes, consiguiendo su homogenización. A este producto inicial se le conoce como "crudo" de cemento.
3. Producción del clínker. Cocción del crudo que habitualmente ha sido precalentado.
4. Molienda del clínker y aditivos. Tras su enfriamiento, al clínker se le adiciona yeso y otros aditivos para proceder a la molienda del conjunto. El producto final, el cemento Portland ordinario, se almacena para su distribución posterior.

Los cementos comunes definidos en la norma UNE-EN 197-1 se recogen en la normativa española a través de la *Instrucción para la recepción de cementos RC-16* (Ministerio de la Presidencia, 2016), y respecto a su designación, tanto para el cemento Portland ordinario como para el cemento Portland con adiciones se puede ver una síntesis de la *Instrucción RC-16* en la Tabla IV.1. Podemos apreciar que el cemento CEM I tiene una proporción de clínker superior al 95% en peso del cemento, dejando el 5% restante al yeso, como retardador de fraguado. Este porcentaje del yeso es máximo en todos los tipos de cementos designados. Además, a medida que varía el porcentaje de clínker y aparecen adiciones distintas al yeso, se designarán con las siglas CEM II, los subtipos A o B según la mayor o menor cantidad de adición, y la letra identificativa del componente principal empleado como adición del cemento, cuya clasificación es:

- S: escoria de horno alto
- D: humo de sílice
- P: puzolana natural
- Q: puzolana natural calcinada
- V: ceniza volante silíceo
- W: ceniza volante calcárea
- T: esquistos calcinados
- L: caliza con un contenido en carbono orgánico total menor o igual a 0,5% en masa
- LL: caliza con un contenido en carbono orgánico total menor o igual a 0,2% en masa

La Tabla IV.1 es un reflejo de la posibilidad que establece la normativa técnica de reducción del porcentaje de clínker mediante la adición de materiales cementosos suplementarios, algunos de ellos son directamente residuos o subproductos industriales.

En nuestra investigación, una de las estrategias será que el porcentaje de caliza entre el 6 y el 35% de los cementos CEM II/A-LL y CEM II/B-LL sea aportada por el polvo del mármol residual, por lo que directamente se puede obtener un producto que cumpla la prescripción normativa.

CAPITULO IV.

Tabla IV.1. Clasificación de cementos comunes. Obtenido de la *Instrucción para la recepción de*

TIPO	DENOMINACIÓN	DESIGNACIÓN	COMPOSICIÓN (PROPORCIÓN EN MASA)							
			COMPONENTES PRINCIPALES							
			Clínker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D	Puzolana		Cenizas volantes		
Natural P	Natural calcinada Q	Silíceas V				Calcáreas W				
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	
	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	
		CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	
	CEM II	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-
			CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-
CEM II/A-W			80-94	-	-	-	-	-	6-20	
Cemento Portland con esquistos calcinados		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	
		CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	
Cemento Portland con caliza		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	
Cemento Portland compuesto		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	
Cemento Portland compuesto	CEM II/A-M	80-88					12-20			
	CEM II/B-M	65-79					21-35			

El cemento resultante se analiza bajo los parámetros normativos de los cementos con adiciones de caliza CEM II establecidos en la Norma Europea EN 197-1:2011. No es cuestión de plantear sólo una posibilidad, si no la validez tecnológica para su real aplicación al mercado, ya que la literatura científica abordaba desde hace varias décadas la posibilidad de utilización de adiciones de caliza al cemento y al hormigón, tal como hemos explicado en los capítulos precedentes en esta tesis y están referenciados desde finales del siglo pasado (Ingram y Daugherty, 1991).

Por último, también hay que tener en cuenta que estamos en un sistema de producción en escala, y que el cemento es parte fundamental de dos productos de construcción ampliamente utilizados mundialmente, como son el hormigón y el mortero. Existen estudios donde se detalla que el cemento Portland es la fuente principal de emisiones de CO₂ para mezclas de hormigones, llegando hasta el 81% de las emisiones totales de CO₂ (Flower et al., 2016).

Actualmente existe un incremento del número de publicaciones sobre los aspectos ambientales del cemento y especialmente del hormigón, toda vez que los insumos de hormigón son cada vez más crecientes, llegándose a la conclusión de que el hormigón es la segunda sustancia más utilizada en la Tierra después del agua (Serres et al., 2016), referencia ésta bastante utilizada en la literatura científica pero que es muy clara al evidenciar las implicaciones mundiales del hormigón. De esta manera, hay un interés en evaluar y medir el comportamiento ambiental del denominado “hormigón verde” desde que en la década de 1990 naciese dicho concepto a partir del proyecto TESCOP (Nielsen et Glavind, 2007). Las repercusiones ambientales dependerán esencialmente de las estrategias de obtención del hormigón, que los investigadores (Frontera et al, 2021) clasifican en:

- vinculado a la fase de fabricación:
 - Mejora de la eficiencia de los procesos de cemento.
 - Uso de recursos energéticos renovables relacionados con el consumo de energía.

- Las nuevas tecnologías incluyeron la estrategia de captura de CO₂.
- vinculado a materiales:
 - Reemplazo de cementos.
 - Utilización de residuos como áridos.
 - Desarrollo de nuevos materiales.

Estos impactos ambientales se evaluarán con una herramienta o método que nos permita valorar la eficacia o no de las estrategias planteadas. Existen diversas técnicas de gestión ambiental, como la evaluación del riesgo, evaluación del desempeño ambiental, dinámica de sistemas, auditoría ambiental, huella ecológica, GHG Protocol, evaluación del impacto ambiental y el análisis del ciclo de vida (ACV). En este sentido, la metodología de análisis del ciclo de vida es una herramienta útil para la evaluación del desempeño ambiental de un proceso, evalúa cuantitativamente los impactos ambientales de bienes y procesos desde la cuna hasta la tumba. Se puede considerar que es el mejor marco para evaluar los impactos ambientales potenciales de los productos. Asimismo, en la metodología del ACV existen diferentes modelos para llevarlo a cabo, como el ACV basado en procesos, el ACV de entrada-salida económico (ACCV), el triple resultado final (TBL-ACV), el ACV híbrido, el ACV atribucional avanzado (ACVAA), el ACV social (ACV-S), y el ACV que evalúa los impactos potenciales sobre el medioambiente como consecuencia del ciclo de vida del producto (ACV-Med). Esta herramienta la han utilizado y la siguen utilizando en la gran mayoría de las investigaciones llevadas a cabo sobre residuos, y especialmente para demostrar que los impactos ambientales que generan dichos residuos son uno de los factores más relevantes a la hora de su necesaria valoración.

En la revisión efectuada por Wu et al. (2019) sobre métodos de evaluación de desempeño de residuos de construcción y demolición, el análisis del ciclo de vida es el que prevalece por encima de la Dinámica de Sistemas. También es cierto que recogen los autores que el análisis del ciclo de vida es el utilizado para indicadores ambientales,

mientras que la dinámica de sistemas tiene una orientación más amplia ya que permite cubrir más aspectos.

Introducida por Jay Forrester en la década de 1960, la dinámica de sistemas proporciona herramientas útiles para comprender mejor los problemas complejos de gestión a gran escala de acuerdo con los principios del pensamiento sistémico (Yuan, 2012). Los estudios sobre evaluación ambiental de residuos que utilizan esta metodología tienen objetivos territoriales de carácter nacional (Tam et al., 2014) o de gestión ecológica (Ding et al., 2016). En cambio, la utilización de la metodología del ciclo vida por parte de los investigadores se centra en indicadores ambientales muy específicos y con un alcance limitado. Esto no hay que verlo como un inconveniente, si no una muestra de la especificidad de su aplicación. Ejemplo de ello, los investigadores An et al. (2019) utilizan el análisis del ciclo de vida para comparar varios escenarios de producción de cemento y de captación del CO₂ emitido. Aunque demuestran que algunos cambios tecnológicos tienen un efecto mínimo en la reducción de los impactos ambientales de cada tonelada de cemento, no es de ignorar que estos cambios producen un impacto importante cuando se analiza a toda la industria del cemento, pues la producción mundial del mismo es tan grande y tiene un impacto tan masivo en las emisiones de CO₂ que no se puede obviar. Este es un aspecto recurrente en las investigaciones recientes y que ponemos de manifiesto en nuestra investigación.

Es el alcance del análisis lo que diferencia ambos métodos, el análisis del ciclo de vida y la dinámica de sistemas. Para Hellweb et al. (2014) se considera una herramienta excelente el análisis del ciclo de vida para aclarar información sobre los posibles beneficios ambientales del uso de nuevos procesos, materiales y combustibles alternativos, siendo la integridad en el alcance su aspecto más débil.

La relevancia del uso de la metodología del análisis del ciclo de vida de los productos y sus conclusiones hay que tenerla muy en cuenta. Así, Nicoara et al. (2020) evaluaron la aportación de residuos industriales como materiales cementosos suplementarios en la fabricación de cemento, entre ellos el polvo de mármol. Tras una amplia revisión llegaron a la conclusión que junto con el estudio de las propiedades mecánicas y físico-químicas del material, la revisión de su ciclo de vida es también importante y

determinará si será ambientalmente factible aplicar el aditivo a la escala total del ciclo de vida del hormigón.

En la Tabla IV.2 se presentan las investigaciones más recientes de aplicación de la metodología ACV a los productos de cemento, mortero y hormigón, ya sea a través de investigaciones directas sobre los mismos, o dentro de los residuos de construcción y demolición. La utilización de la metodología del análisis del ciclo de vida para valorar la aportación de adiciones o subproductos industriales al cemento y/o hormigón está recogida en la literatura científica pero no tiene un desarrollo extenso. Siguen siendo escasos los estudios, y su utilización es complementaria a la evaluación de carácter técnico. Gursel et al. (2014) destacan en su revisión la importancia de la necesidad de seguir investigando en un análisis cuantitativo de la asignación que se realiza a las adiciones y subproductos industriales en la producción de hormigón.

Tabla IV.2. Aplicaciones de ACV para materiales utilizados en la producción de cemento, mortero y hormigón.

Referencia	Material	Parámetros analizados*	GEI**	Unidad Funcional	Etapas consideradas
García-Gusano et al., 2015	Producción de cemento en España	ADP, GWP, ODP, HTP, TETP, POCP, AP, EP, MEP, LUP	21,6%	1 tonelada de cemento gris	Producción de cemento. Captura de CO ₂ .
Kwon et al., 2015	Cemento con residuos de polvo cementoso	GWP	Variable -		Fabricación cemento.
Li et al., 2015	Producción de cemento en China	GWP, AP, EP, POCP, HTP	-	1 tonelada de cemento y con 42.5 Mpa	Adquisición de materiales. Procesamiento y transporte a planta. Producción de cemento
Yang et al., 2015	Sustitución de cemento en hormigón con materiales cementantes suplementarios	GWP	Variable	1 m ³ de hormigón	Adquisición de materiales. Transporte a planta. Producción de hormigón. Transporte final.
Tait et Cheung, 2016	Mezclas de hormigón con cenizas volantes y escoria de horno alto	GWP	32% 62%	1 m ³ de hormigón	Adquisición de materiales.

					Transporte a planta. Producción de hormigón. Transporte final.
Esmailkhanian et al., 2017	Hormigón autocompactante	GWP	-	1 m ³ de hormigón premezclado	Premezclado
Hossain et al., 2017	Cemento con adiciones	GWP, EC	12%	1 tonelada de cemento	Adquisición de materiales. Procesamiento y transporte a planta. Producción de cemento.
Di Maria et al., 2018	Reciclaje de productos de la construcción	GWP	-	Demanda producción de cemento. Flujo de referencia.	Relleno sanitario. Reciclado descendente. Reciclaje. Reciclaje después de demolición selectiva
Nakic, 2018	Hormigón con cenizas de lodo de depuradora	ADP, GWP, ODP, HTP, TETP, POCP, AP, EP	9%	1 m ³ de hormigón premezclado	Transporte y premezclado
Medina et al., 2019	Cemento con lodos de granito	EC	-	-	Elaboración de probetas
Akbar et Liew, 2020	Morteros de cemento con residuos plásticos y fibras de carbono	GWP, EC	13.69%	1 m ³ de pasta de cemento	Producción de cemento
Ali et al., 2020	Hormigón autocompactante reduciendo aglomerante	GWP	16%	1 m ³ de hormigón premezclado	Producción hormigón
Patel et al., 2020	Mortero de cemento con sustitución de polvo de vidrio	GWP, ODP, AP, EP, POCP	20%	100 sacos de cemento	Producción de cemento
Mehdipour et al., 2020	Hormigón reduciendo cemento y adicionando metacaolín y fibras de acero	GWP	Variable	1 m ³ de hormigón premezclado	Obtención materia prima. Producción hormigón fresco. Transporte.
Zulcão et al., 2020	Residuos piedra ornamental adicionados al cemento	GWP, EC	9%	1 kg de producto.	Secado adición. Producción de cemento. Transporte

*ADP: potencial de agotamiento abiótico. GWP: potencial de calentamiento global. ODP: Potencial de agotamiento de la capa de ozono, R11 –CCl₃ F. HTP: Potencial de toxicidad humana, DCB –1,4-diclorobenceno. TETP: Potencial de ecotoxicidad terrestre. POCP: Photochem. Potencial de creación de ozono. AP:

Potencial de acidificación. EC: Consumo de energía. EP: Potencial de eutrofización. MEP: Eutrofización marina. LUP: Uso de la tierra.

**GEI=emisiones gases de efecto invernadero. Los investigadores utilizan diferentes denominaciones para el mismo concepto, como: KgCO₂, huella de carbono, cambio climático, GWP, etc.

García-Gusano et al. (2015) realizan una detallada evaluación del ciclo de vida de la producción española de cemento con el fin de analizar el efecto de la aplicación de la tecnología de captura de CO₂ en postcombustión utilizando monoetanolamina como absorbente. Las tecnologías de captura de CO₂ aplicadas a la industria del cemento contribuyen a reducir el potencial de calentamiento global, mientras que crecen otras categorías de impacto. Kwon et al. (2015) utilizaron polvo cementoso de residuos de hormigón como adición a la fabricación de cemento sustituyendo la piedra caliza en diferentes porcentajes. El análisis ambiental se realizó con base en los resultados analíticos de estudios previos, y sin dejar claro aspectos tan fundamentales como la unidad funcional. En cualquier caso, además de la viabilidad técnica, se obtuvo una reducción del 53% en las emisiones de CO₂ en el porcentaje óptimo de sustitución del 30%. Li et al. (2015) comparan la producción de cemento de China con la de Japón, utilizando para ello la metodología del análisis del ciclo de vida. Consideran que la generación de energía debe incluirse dentro del sistema de producción de cemento, toda vez que el impacto ambiental de la misma representa más del 10% del impacto ambiental total en algunas categorías ambientales. Yang et al. (2015) establecen que el cemento es el componente del hormigón que más aporte de CO₂ realiza al hormigón, con una tasa de contribución de aproximadamente equivalente al 80-90%. Consideran que la sustitución del cemento por materiales cementantes suplementarios tiene que arrojar una mejora no menor al 20% en el impacto ambiental en comparación con el hormigón de referencia, para lo cual plantean diferentes combinaciones de materiales y porcentajes de sustitución. Tait et Cheung (2016) plantearon dos mezclas de hormigón con la adición de cenizas volantes al 35% y de escoria de horno alto granulada al 80% con sustitución de cemento, valorando los impactos ambientales finales de la utilización de materiales secundarios. En ambos supuestos se disminuyen las emisiones de CO₂,

destacando el aporte que se realiza con la escoria de horno alto granulada, toda vez que mantiene los estándares mecánicos del producto final. Metodológicamente los propios autores reconocen limitaciones en el estudio planteado, eliminando el análisis de incertidumbre y sensibilidad, por lo que los resultados son menos realistas. Esmailkhanian et al. (2017) utiliza la evaluación del potencial de calentamiento global como última etapa de diseño de las mezclas de hormigón autocompactante. Toma como indicador de eficiencia en el uso de cemento una unidad de rendimiento funcional, la intensidad de aglutinante, que mide la cantidad total de aglutinante necesaria para entregar una unidad de un indicador de rendimiento dado. Este método está desarrollado por Damineli et al. (2010), y permite comparar la eficiencia de los hormigones con diferentes rendimientos. Hossain et al. (2017) propusieron estrategias alternativas en la producción de cemento con la adopción de residuos de vidrio como materia prima y biocombustible de residuos de madera, evaluando el consumo de energía y el potencial de calentamiento global. Los resultados de la evaluación indicaron que alrededor del 12% de la emisión total de gases de efecto invernadero y el 15% del consumo de energía pueden reducirse en la industria del cemento en el área estudiada (Hong Kong). Di Maria et al. (2018) presentan una evaluación combinada del ciclo de vida y del costo del ciclo de vida para analizar los factores ambientales y económicos en diferentes escenarios de utilización de residuos de construcción y demolición. Los escenarios de reciclaje y demolición selectiva presentan una reducción de impactos ambientales del 36% y 59% respectivamente, en comparación con el vertido. En el caso del reciclaje, el principal beneficio ambiental proviene del vertido evitado de RCD y de la sustitución de recursos naturales por materiales reciclados. En el caso de la demolición selectiva, el beneficio más importante proviene de la recuperación de materiales (metales y madera) durante la demolición selectiva.

Nakic (2018) realiza la evaluación ambiental del hormigón con aporte de cenizas de depuradora y sustitución de hasta el 10% del cemento, consiguiendo las mismas características técnicas y un 9% menos de impactos ambientales expresados en como potencial de calentamiento global (GWP) en $\text{kg}\cdot\text{CO}_2\text{eq}$. Medina et al. (2019) plantearon la valorización de residuos de lodos de mármol a partir del rendimiento energético del cemento (definido como la energía total necesaria para fabricar 1 t de cemento por Mpa

de resistencia a la compresión) como en el calor de hidratación. El razonamiento pasa por considerar que reducir el consumo de energía en la producción de un material estructural, afecta proporcionalmente al conjunto de la industria del cemento. Así, una adición del 15% de lodo de mármol requiere un 9.78% menos de energía por Mpa que el cemento Portland ordinario. Akbar et a Liew (2020) utilizaron fibras de carbono recicladas como adición al cemento, consiguiendo que con un 1% en volumen de aporte se disminuyeran las emisiones globales de CO₂ en un 13,69% respecto al procedimiento tradicional. Asimismo, utilizar fibras de carbono recicladas respecto a las nuevas, origina un ahorro en energía no renovable del 222%. Ali et al., 2020 centraron su investigación en la optimización de los valores del impacto del Potencial de Calentamiento Global, como principal y único indicador ambiental. Toma como referencia de un hormigón con bajo contenido de carbono aquel con emisiones totales de CO₂ inferiores a 250 kg por unidad de volumen de hormigón, según la referencia científica de Wallevik et al. (2014). Kaliyavaradhan et al. (2020) realizan una revisión crítica de la valorización de los residuos en polvo derivados del ciclo de vida del cemento-hormigón. En la perspectiva medio ambiental analiza las emisiones de CO₂ y el consumo de energía, y especialmente el secuestro de CO₂ como una de las principales de estos residuos, sin detallar aspectos más metodológicos del análisis del ciclo de vida. Mehdipour et al. (2020) utilizaron la evaluación del parámetro ambiental para comparar las emisiones totales de CO₂ de las diferentes mezclas propuestas respecto al hormigón de referencia. El estudio arroja porcentajes menores de emisión de CO₂ de las mezclas, ya que se opta por la disminución del aporte de cemento, componente con la mayor carga ambiental por volumen de hormigón, pero se echa en falta en el cálculo los posibles efectos rebote del reciclaje de las adiciones utilizadas. Patel et al. (2020) analizan el desempeño de ingeniería de la adición de polvo de vidrio al cemento como sustitución de clínker, complementándolo con el estudio de los impactos ambientales en función del porcentaje de adición. Todos los datos están tomados por estimaciones y con procedencia de bases de datos, y sin referenciar la herramienta utilizada.

Recientemente Zulcão et al. (2020) evaluaron la influencia en varios indicadores ambientales de los residuos de procesamiento de piedra ornamental para la construcción y la fabricación de materiales de construcción. Los investigadores

analizaron el potencial de calentamiento global, la energía incorporada y el impacto total. Chen et al. (2020) plantearon que los impactos ambientales en la investigación de residuos de construcción y demolición aún se encuentran en su etapa preliminar en el campo de la gestión de residuos, destacando la falta de revisión sistemática de estudios relacionados sobre impactos ambientales de estos desechos.

Aunque la metodología del análisis del ciclo de vida está recogida y sistematizada en la familia de normas ISO 14.040, como veremos más adelante, podemos comprobar en las investigaciones que hemos comentado que su uso y aplicabilidad es muy dispar entre los investigadores. Existe en muchos casos una adaptación del método a los fines de la investigación, lo cual es permitido por la metodología, pero también hay un cierto relajamiento a la hora de seguir los principios, requisitos y directrices del mismo.

Gran parte de las investigaciones analizadas se realizan completamente mediante el uso de datos de origen secundario, y sin plantear los correspondientes análisis de incertidumbre y sensibilidad (Tait et Cheung, 2016), que otros autores consideran de relevancia (Noori et al., 2014; Andrae, 2015). Esto añade una elevada incertidumbre a los resultados.

A pesar de ello, el valor que más se repite y que nos sirve de nexo de unión entre las investigaciones consultadas, es la categoría de impacto del Potencial de Calentamiento Global (*GWP, Global Warming Potential*). Esto puede deberse a varios aspectos relacionados entre sí, el primero a que la producción de cemento Portland da como resultado la generación promedio de 842 kg-CO₂/tonelada de clínker producido, unido a que aproximadamente el 6-7% de las emisiones antropogénicas totales de gases de efecto invernadero se originan en la producción de cemento, dan como resultado que para lograr los objetivos establecidos de reducir las emisiones totales de CO₂ para 2050 en un 50%, es necesario reducir las actuales emisiones de CO₂ en la industria del cemento en al menos un 18% (Scrivener et al., 2018). Es por ello que las investigaciones giran principalmente respecto a este indicador ambiental.

Junto con la metodología del análisis del ciclo de vida (ACV), nos podemos encontrar también con cuatro herramientas más relevantes para la valoración del impacto ambiental del cemento:

- Huella Ambiental.
- Huella de Carbono.
- Norma PAS 2050:2011
- GHG PROTOCOL

La Huella Ambiental es una medida multicriterio que analiza y pondera los principales impactos ambientales (un total de 14), que se producen durante el ciclo de vida de un producto o que se pueden atribuir al funcionamiento de una organización. Se promueve a partir de la acción política de la Unión Europea, y tiene como base las normas ISO 14020, 14025, 14044, 14067, y las recomendaciones del GHG Protocol, PAS 2050 y el BX-30-323-0 (Comisión Europea, 2013).

La Huella de Carbono, normalizada en la familia ISO 14067, calcula las emisiones de gases de efecto de invernadero (GEI) emitidos por efecto directo o indirecto de un producto, servicio u organización. Está basada en el análisis del ciclo de vida especificado en ISO 14040 e ISO 14044, abordando solo la categoría de impacto del cambio climático y no evalúa otros impactos sociales, económicos y ambientales potenciales que puedan surgir del suministro de productos. Asimismo, en su desarrollo se tiene en cuenta la especificación PAS 2050 y GHG Protocol.

La Norma PAS 2050:2011 es una especificación publicada por British Standards Institution en 2008 de carácter voluntario, está basada en técnicas y principios del análisis del ciclo de vida (ACV). Los requisitos se especifican para identificar el límite del sistema, las fuentes de emisiones de GEI que se encuentran dentro del límite del sistema, los requisitos de datos para realizar el análisis y el cálculo de los resultados. Incluye los seis

GEI identificados en el marco de Kyoto y cubre todo el ciclo de vida de los productos, incluida la fase de uso y las emisiones de los cambios directos en el uso de la tierra que han tenido lugar durante los últimos 20 años (Chomkhamisri et Pelletier, 2011)

Por último, el Protocolo de Gases de Efecto Invernadero (GHG Protocol) es una herramienta para el cálculo y comunicación del inventario de las emisiones de GEI directos e indirectos. Permite contabilizar las emisiones de cualquier sector utilizando una visión intersectorial. Se basó inicialmente en el PAS 2050:2008, y éste a su vez en la revisión del GHG Protocol del 2011, por lo que sus reglas metodológicas son coincidentes diferenciándose principalmente en la manera de publicación de los resultados (GHG Protocol, 2011).

El estudio que se presenta en este Capítulo de la Tesis Doctoral propone tres estrategias para reducir los impactos ambientales de la industria del cemento centrado en las materias primas alternativas analizados mediante la metodología ACV, que se describe a continuación y se resumen en la Figura IV.5:

1. Uso de lodo carbonatado como sustitución de materias primas que conforman el clínker de cemento, manteniendo los porcentajes de composición.
2. Uso de lodo carbonatado como adición, disminuyendo el porcentaje en peso de clínker en el cemento, dentro de los parámetros normativos para la obtención de cemento CEM-II.
3. Uso de lodo carbonatado sustituyendo las materias primas que constituyen el clínker, y con dicho componente conformar cementos CEM-II donde se adiciona lodo carbonatado en diferentes proporciones.

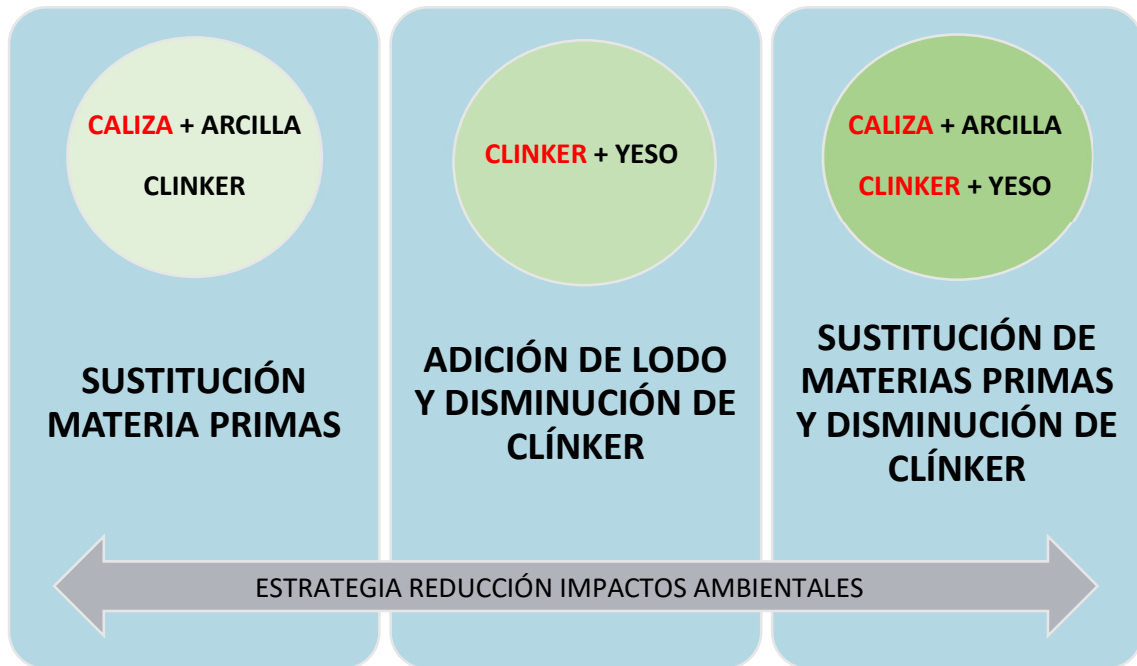


Figura IV.5. Esquema de la estrategia de reducción de impactos ambientales en la industria del cemento con la utilización del residuo del lodo carbonatado.

Uno de los aspectos más relevantes para la aplicación real de los resultados de esta investigación, es que no se encontraron otros estudios de análisis ambientales y de costo-beneficio para la utilización de polvos de desecho en la producción a gran escala, cuestión ésta que otros autores también recogen (Kaliyavaradhan et al., 2020). Además de la sustitución de la adición de caliza por polvo de mármol residual, la propuesta de intervención en el proceso de fabricación del cemento tradicional Portland afecta a otras etapas del mismo, como son: obtención y transformación de materias primas, elaboración del crudo y preparación del cemento. Tal y como indica Schneider et al. (2011), se pueden adoptar diferentes estrategias alternativas para promover la sostenibilidad en la industria del cemento, como el uso de combustibles y materias primas alternativas. Esta última opción de sustitución de materias primas y disminución de clínker es la que desarrollamos.

2. MATERIALES Y MÉTODO

El residuo utilizado es un lodo proveniente de la industria de procesamiento del mármol en la provincia de Almería (España). Su origen está en la refrigeración de los procesos de corte y pulido de los bloques y lajas de mármol, extrayendo el agua resultante mediante centrifugación, y el resto, el lodo propiamente, se deposita en una balsa de decantación pública. Su caracterización mineralógica arroja que es un residuo inerte, compuesto principalmente por Calcita, Ph alcalino y de tamaño de partícula inferior a 1 μ . Las muestras de lodo se recogieron a una distancia de 100 km de la fábrica donde se elabora el clínker y el cemento de referencia de esta investigación. Para comprobar la validez tecnológica de esta propuesta, se prepararon con los lodos seis cementos tipo CEM II, atendiendo a la norma europea UNE EN 197-1, donde se incrementaba el porcentaje de adición de lodo y se disminuía el del clínker de la fábrica de referencia. Existe en la literatura científica ejemplos de la viabilidad de esta posibilidad para la producción de cemento mixto (Chaid et al., 2011).

La adopción simultánea de estas estrategias en la industria del hormigón afectará a la reducción potencial de los impactos ambientales. Por ello, la investigación realizada en este Capítulo tiene como objetivo determinar las mejoras ambientales en la fabricación de cemento tradicional Portland cuando introducidos en su producción un residuo industrial, en este caso procedente de la manufactura de piedra natural (mármol) en la comarca de Macael (Almería, España), utilizando para ello la metodología de análisis del ciclo de vida (ACV).

La metodología ACV se formalizó y estandarizó internacionalmente en la familia de las normas ISO 14.040, inicialmente en la década de 1990 y con una amplia revisión en 2006. Está ampliamente aceptada por investigadores e instituciones, y las Administraciones Públicas formulan políticas públicas con esta herramienta (Comisión Europea, 2005).

El ACV permite cuantificar las presiones ambientales relacionadas con bienes y servicios a lo largo de todo su ciclo de vida, desde la adquisición de la materia prima, su tratamiento, conformación, producción, uso y fin de vida (ya sea mediante el reciclado o disposición final). Es lo que se conoce como de la cuna a la tumba, aunque existen pasos intermedios como veremos a continuación.

La normativa establece cuatro fases en las que el ACV se desarrolla:

- a) Definición del objetivo y alcance,
- b) Análisis del inventario (ICV)
- c) Evaluación del impacto ambiental (EICV), y
- d) Interpretación.

La primera fase es la más abierta, en cuanto el objetivo es particularizado para cada estudio, y el alcance establece los límites del sistema y el nivel de detalle dependiendo del tema y del uso previsto del estudio. Si bien esto es una característica de la propia metodología, no hay que olvidar que en ACV comparativos entre productos este alcance debe ser lo más parecido posible.

La fase de análisis del inventario del ciclo de vida (ICV) recopila y cuantifica las entradas y resultados del producto durante su ciclo de vida. La recopilación de los datos necesarios para el estudio es una parte relevante para darle credibilidad y robustez al análisis y especialmente a los resultados.

Uno de las claves de la metodología ACV está en los inventarios del ciclo de vida (LCI) del producto o servicio estudiado. Periódicamente aparecen estudios de revisión de las fortalezas y debilidades de los LCI del cemento o del hormigón, tanto de carácter internacional (Gursel et al., 2014) como más específicos para España (Aguado et al., 2004).

La fase de evaluación del impacto del ciclo de vida (EICV) permite conocer y evaluar la magnitud y cuán significativos son los impactos ambientales potenciales de un producto. Los datos son clasificados a categorías de impactos ambientales y caracterizados a indicadores potenciales, de acuerdo con aquellas categorías relevantes para el objetivo y el alcance del estudio en particular. Para esta fase se puede utilizar a su vez diferentes

metodologías, las cuales son recomendadas según la categoría de impacto por el propio manual ILCD Handbook en la guía de Recomendaciones para la Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida en el contexto europeo (Hauschild et al., 2011).

Por último, en la fase de interpretación se evalúan los hallazgos del análisis del inventario (ICV) o de la evaluación del impacto (EICV), o de ambos, en relación con el objetivo y el alcance definidos para llegar a conclusiones y recomendaciones.

Aunque las diferentes fases están establecidas, pueden darse ciertas discrepancias en el momento de su elaboración. (Gursel et al., 2014) observan tres limitaciones importantes dentro de los ACV que analizaron:

- Falta de una evaluación holística de los impactos ambientales en los ACV.
- Falta de aplicación de variaciones regionales y tecnológicas en los ACV.
- Descuido de las partes de ACV que se consideran insignificantes en función de suposiciones o estudios anteriores.

La complejidad del análisis del producto a lo largo de su ciclo de vida, especialmente en la fase de evaluación del impacto (EICV) y de las categorías asociadas, han originado la aparición de diferentes métodos, como hemos indicado en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3. Métodos de evaluación del impacto (EICV)

MÉTODO	REFERENCIA	ELEMENTOS EICV
BEES	Lippiatt, 1998	Caracterización, normalización y ponderación
CML 2002	Guinée et al., 2002	Caracterización y normalización.
Eco-Indicator 99	Goedkoop et Spriensma, 2000	Caracterización, normalización y ponderación
EDIP (1997-2003)	Wenzel et al., 1997 Schmidt et al., 2004 Hauschild et Potting, 2005	Caracterización, normalización y ponderación.
EPD (2013)	Bogeskär et al., 2002 IEC, 2007 Hunsager et al., 2014, Minkov et al., 2015	Caracterización, normalización y ponderación.
EPS2015	Ryding and Steen, 1991 Steen, 1999	Caracterización, normalización y ponderación.
ILCD 2011 Midpoint+	EC-JRC, 2011	Caracterización

Impact2002 +	Jolliet et al., 2003 Crettaz et al., 2002 Rosenbaum et al., 2007	Caracterización, normalización y ponderación.
LIME-3	Itsubo et Inaba, 2003 Inaba et Itsubo, 2018	Caracterización, normalización y ponderación
IPCC 2007	IPCC, 2001	Caracterización, normalización y ponderación
LUCAS	Toffoletto et al., 2007	Caracterización
ReCiPe 2016	Goedkoop et al., 2009 Huijbregts et al., 2017	Opciones de valor, caracterización a nivel medio, normalización, Evaluación de daños y ponderación
RiskPoll model	Spadaro and Rabl, 2008	Caracterización y normalización.
Ecological scarcity	Brand et al., 1998, Müller-Wenk, 1994, Ahbe et al., 1990, Frischknecht, 2008,2006, Frischknecht et al., 2013	Caracterización, normalización y ponderación.
TRACI 2.1	Bare, 2002, Bare et al., 2003, Hertwich et al., 2001, Norris, 2002, Ryberg et al., 2014.	Caracterización, normalización y ponderación.
Metodología MEEuP	Kemna et al., 2005	Caracterización, normalización y ponderación
EcoSense	IER, 2008	Caracterización, normalización y ponderación
USEtox	Rosenbaum et al., 2008	Caracterización, normalización y ponderación.
WMO	WMO, 1999	Caracterización y normalización.

Algunos métodos pretenden definir un perfil ambiental cuantificando los efectos intermedios “midpoints” que presentan las diferentes categorías de impacto desde un flujo de inventario de ciclo de vida hasta el impacto medio ambiental que provocan, otros, tratan de analizar los efectos finales “endpoints” en el medioambiente, denominados a veces como efectos de los daños.

Los métodos “MIDPOINT” desarrollan sus análisis de efectos ambientales intermedios sobre categorías que están más cercanas a la intervención ambiental, existen modelos de cálculo que se ajustan mejor a la intervención en estas categorías de impacto intermedias, ya que el mecanismo utilizado es igual para los flujos ambientales en la categoría estudiada, por lo que son las más utilizadas (Fernández, 2015).

En el caso de los métodos “ENDPOINT” realizan un análisis del último efecto ambiental, sus categorías de impacto finales son variables, afectan directamente a la sociedad como salud humana, calidad del ecosistema y escasez de recursos. A escala global son más relevantes y comprensibles. Sin embargo, no hay consenso científico, y no están plenamente elaboradas.

Si bien la metodología de Análisis del Ciclo de Vida (ACV) se lleva utilizando desde hace varias décadas para comprender y analizar los procesos de la producción de cemento desde la óptica de la sostenibilidad (Huntzinger et al., 2009), sus resultados pueden tener grandes incertidumbres debido a la gran cantidad de datos medidos y simulados, y al modelado simplificado de cadenas ambientales complejas de causa-efecto que muchas veces se llevan a cabo por los investigadores (Hellweb et al., 2014).

3. RESULTADOS

La aplicación de la metodología ACV requiere en primer lugar de la definición de las categorías de impacto ambiental en el proceso de producción de cemento. Así, las categorías de impacto ambiental consideradas para el estudio son el potencial de calentamiento global (GWP) y la demanda de energía primaria. El primero se cuantifica como kg de CO₂ equivalente, utilizando el modelo de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GPC) de 100 años de la CIPF (IPCC, 2001), mientras que el segundo se expresa en términos de equivalente MJ, como la demanda acumulada de energía (CED). El CED de un producto representa el uso directo e indirecto de energía durante todo el ciclo de vida, incluida la energía consumida durante la extracción, la fabricación y la eliminación de los materiales crudos y auxiliares (Huijbregts, 2008). Diferentes estudios señalan que la carga medioambiental y las emisiones de gases de efecto invernadero más significativas resultan de la fabricación del cemento (comparando el ciclo de vida completo del hormigón) (Collins, 2010). Así mismo, el uso combinado de combustibles desperdiciados, cementos con adiciones y la implementación de tecnología con la premisa de la eficiencia energética pueden reducir las emisiones GHG de la fabricación del cemento hasta un 11 % (Ortiz et al., 2009; Deborah et al., 2009).

La adición de caliza al cemento Portland (durante la producción de hormigón) puede reducir emisiones GHG hasta un 4 % (Masanet et al., 2005). Incluso, el estudio de las mejoras en el transporte y en el fin de vida de los procesos tienen relativamente poco impacto en las emisiones globales GHG de los procesos de fabricación del cemento y del hormigón (menos del 2 % combinándolos) (Lippiatt, 2004).

En este estudio, todo el sistema de producción de cemento se consideró siguiendo un enfoque de la cuna a la puerta. Así, se establece el ámbito de la unidad funcional, la “cual define la cuantificación de las funciones identificadas (características de rendimiento) del producto” (ISO, 2006). Es importante por cuanto limita los conceptos intervinientes, así como su cuantificación, nos aporta los datos de entrada y salida del proceso analizado y, lo que es aún más relevante, permite la comparación de los resultados del Análisis del Ciclo de Vida de diferentes procesos o productos con el mismo desempeño funcional. Se ha realizado una adaptación de la metodología estándar ISO 14040 y 14044 para aplicarla a los objetivos de esta evaluación, pues tenemos que considerar que la misma establece un marco y no pautas pormenorizadas. Es por ello, que a la hora de comparar los resultados de diferentes estudios ACV es necesario que los mismos estén realizados con los mismos parámetros en su unidad funcional. De esta manera, el estándar ISO organiza el estudio de ACV en cuatro fases principales:

- I. Definición del objetivo y el alcance. Donde se toman las decisiones más relevantes para configurar y definir el sistema del estudio.
- II. Análisis del inventario que permite identificar y cuantificar la energía, agua y materiales utilizados, así como las emisiones ambientales. Las mismas pueden ser desechos sólidos, emisiones al aire y vertidos de aguas residuales.
- III. La Evaluación del impacto del ciclo de vida es la que va a permitir identificar y evaluar la cantidad e importancia de los impactos ambientales potenciales que surgen del estudio. Las entradas y salidas se asignan primero a categorías de impacto y sus impactos potenciales se cuantifican de acuerdo con factores de caracterización. Los indicadores resultantes de todas las categorías de impacto

se detallan en este paso; la importancia de cada categoría de impacto se evalúa mediante normalización y, finalmente, también mediante ponderación.

- IV. La última fase es de interpretación y revisión de los resultados, la determinación de la sensibilidad de los datos y la presentación conclusiones.

Para nuestro estudio, y especialmente en la fase 1ª del ACV, nos encontramos que la selección de unidades funcionales en la evaluación del ciclo de vida del cemento han sido poco desarrollados, a diferencia del hormigón, donde los realizados se han vinculado a casos concretos de unidades de obra o con parámetros muy particularizados, lo que sería la cantidad producida de 1 m³ o tonelada, pero que ha provocado que no haya un consenso sobre el impacto ambiental del hormigón, existiendo valores tan dispares entre 84 y 612 kg·eq·CO₂/m³ (Hafez et al., 2019). Unidades funcionales para el cemento que se han tomado son como ejemplo un kg de cemento (Chen et al., 2010), 1 tonelada de cemento Portland con 42,5 Mpa de resistencia (Li et al., 2015).

No obstante, para una posterior utilidad de los resultados de esta investigación, considerando medioambientalmente el cemento como un componente clave del hormigón (Frontera et al., 2021), es interesante escoger los mismos impactos ambientales con los que se analiza el desempeño ambiental del denominado hormigón verde.

Los datos primarios sobre el consumo de energía y las emisiones de GEI durante el corte de piedra de mármol, el transporte y la fabricación de cemento se complementaron con los datos promedio europeos de la base de datos Ecoinvent, con la utilización de un software comercial SimaPro LCA, que es una de las metodologías más utilizadas y aceptadas en Europa (Goedkoop et al., 2008). Las emisiones a la atmósfera del sistema de producción de clínker dependen en gran medida del diseño del sistema y de la naturaleza y composición de las materias primas y los combustibles (Gäbel, 2001). Se considerará como esquema base de nuestra investigación la síntesis de los procesos realizados en la fábrica cementera de referencia (Figura IV.6), la cual aplica un proceso de vía seca en la producción de cemento. Utilizando como criterio el aporte de insumos y de emisiones, obtenemos cuatro etapas: aporte y preparación de materias primas,

mezcla y homogenización, clinkerización y, por último, trituración y mezcla de clínker y adiciones.

El alcance de este trabajo es desde la cuna hasta la puerta, por lo tanto, los procesos asociados a la producción de dichos servicios se incluyen en el inventario. En el caso del lodo, éste se genera de un proceso que lo considera y categoriza como residuo, por lo tanto, no se tiene en cuenta su carga ambiental. La unidad funcional se define como 1 kilogramo (kg) de cemento puesto en la puerta de la fábrica. El obstáculo para utilizar un enfoque "de la cuna a la tumba" o "de la cuna a la cuna" es la falta de datos representativos relacionados con las fases de uso y final de la vida útil. La base de datos para el inventario del ciclo de vida aplicada en la industria de la construcción incluye cemento, agregados y agua como ejemplos de materiales de entrada primarios, pero no incluye datos sobre materiales cementosos suplementarios o desechos reciclados en concreto (Nisbet et al., 2002).

Tabla IV.4. Estudio de casos en función de la clasificación de Cementos comunes de la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16) y del aporte del polvo de lodo de mármol residual.

MATERIALES	TIPO DE CEMENTO (RC-16)		
	CEM I	CEM II/A-LL	CEM II/B-LL
Clinker (caliza 80%, arena 9%, arcilla 9% y mineral de hierro 2%)	95%-100%	80%-94%	65%-79%
Yeso	<5%	<5%	<5%
Caliza	-	<20%	<35%
MATERIALES	TIPO DE CEMENTO		
	CEM I*	CEM II/A-LL*	CEM II/B-LL*
Clinker	95%-100%	80%-94%	65%-79%
Yeso	<5%	<5%	<5%
Lodo carbonatado	80% del crudo cemento	80% del crudo cemento + <20%	80% del crudo cemento + <35%

El objetivo e hipótesis, así como el alcance de este trabajo es que se producirá una reducción de los impactos negativos conforme se incluyan cantidades más altas del polvo de lodo del mármol residual, en sustitución de la caliza como materia prima del crudo de cemento, y como reemplazo del clínker de cemento. Como se aprecia en la Tabla IV.4, los porcentajes de las mezclas siguen los parámetros normativos de la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16) actualmente vigente en el territorio español (Ministerio de la Presidencia, 2016).

El porcentaje de yeso, como retardador del fraguado, se mantiene constante e irá en función del límite establecido por la norma UNE EN 197-1 para que el contenido de sulfato (SO_3) sea inferior al 3,5% del peso del cemento final.

Los límites del sistema los hemos esquematizado en la Figura IV.6, incluyendo todos los insumos necesarios para la producción de cemento. La extracción de cada una de las materias primas, su preparación y homogenización para la conformación del crudo de cemento son operaciones que se encuentran dentro de los límites, al igual que todos los transportes de materiales. Se añade la cocción del crudo para la obtención del clínker, y su posterior molienda junto a la adición del yeso. El producto final se almacena a granel en las instalaciones de la planta.

Queda fuera del sistema analizado la producción de maquinaria y equipamiento industrial debido a la dificultad que supone inventariar todos los bienes implicados y también porque la metodología ACV considera que el impacto ambiental por unidad de producto es bajo (ya que son asignados a una larga escala temporal debido a la duración de su vida útil y su utilización en otros procesos) en relación al resto de procesos que sí se incluyen.

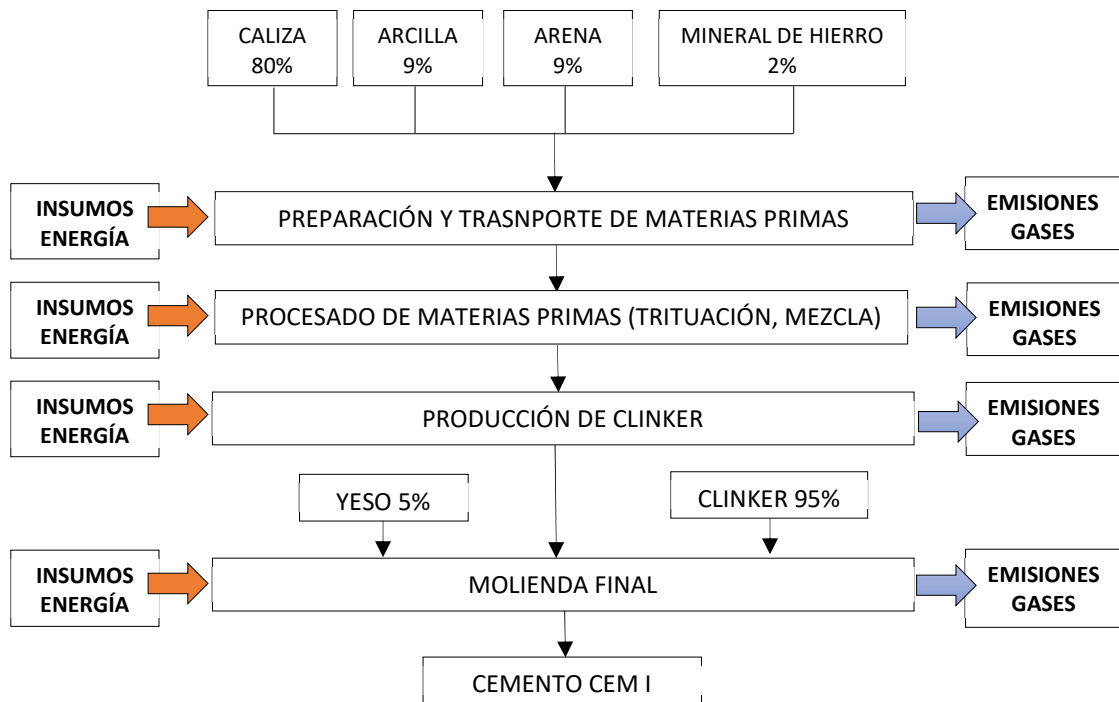


Figura IV.6. Proceso básico. Definición del alcance de la cuna hasta la puerta.

Dentro de los escenarios posibles del ACV, el primero de ellos es la sustitución total del insumo de piedra caliza por el polvo del lodo residual de mármol para la conformación del crudo de cemento, que una vez cocido se obtiene el Clínker* con el que se produciría el cemento CEM I* junto con la adición del yeso como retardante, expresado en la Figura IV.7. Con este planteamiento se evitan los procesos de extracción en cantera, trituration, transporte, molienda y prehomogenización de la piedra caliza.

Debido a que el porcentaje de CaCO_3 del polvo de lodo del mármol residual es del 98,52%, frente al 95% de la caliza aportada al proceso, el insumo requerido del residuo para la formación de crudo de cemento es menor. Es por esta razón que en la Tabla IV.5 la cantidad de residuo es 0,698 kg/kg, y la de piedra caliza 0,705 kg/kg. Asimismo, debido a que el residuo se seca al aire libre, sin aporte de electricidad para la disminución de su humedad, las emisiones asignadas a dicho material no se consideran relevantes en términos de la producción del cemento y no se han incluido dentro de los límites del

sistema. Solo las emisiones de procesamiento y transporte se asignan al mismo para esta evaluación.

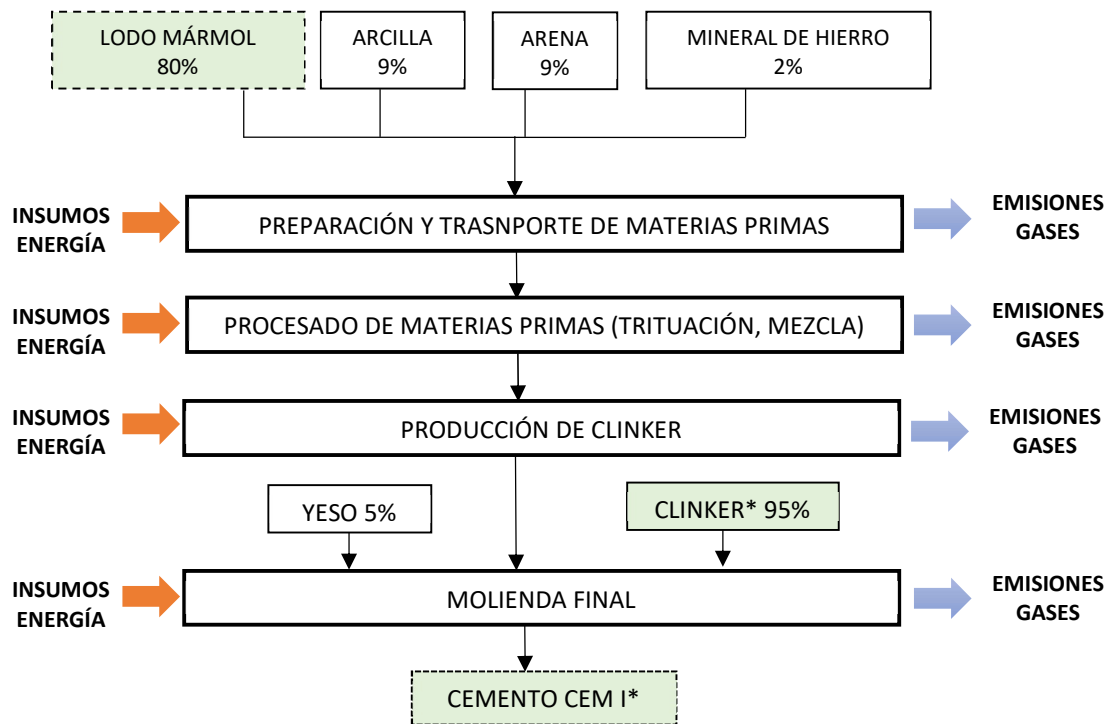


Figura IV.7. Proceso con sustitución de la caliza de la materia prima del crudo de cemento.

Manteniendo el escenario de sustitución de la totalidad de la caliza en el crudo de cemento, obteniendo el Clinker*, procedemos a la adición de polvo del lodo residual de mármol en dos porcentajes máximos según la normativa técnica RC-16, disminuyendo la cantidad de Clínger* requerido.

El escenario que muestra la Figura IV.8 indica el insumo del residuo en la fase de molienda final, junto con el clínger* y el yeso.

Con una adición máxima del 20% de residuo y una disminución proporcional del clínger*, se podría obtener un cemento CEM II/A-LL*. La designación A se debe a que el porcentaje de adición es igual o inferior al 20%, y la LL por ser el contenido en carbono orgánico total del polvo de lodo del mármol residual inferior al 0,2% en masa.

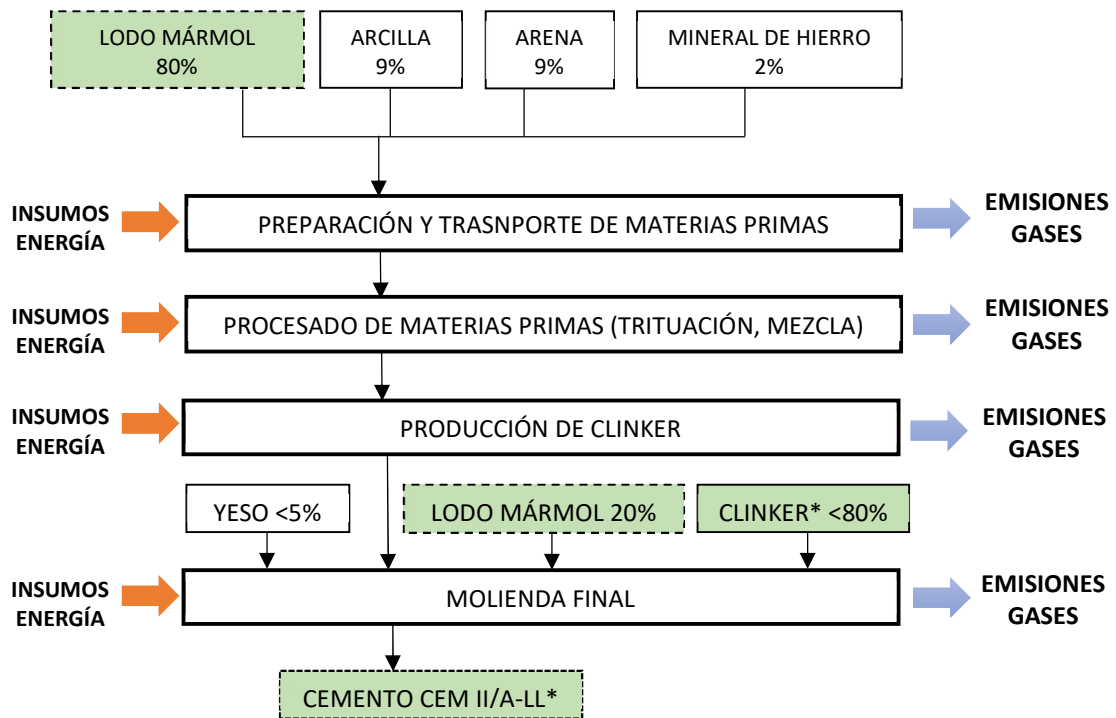


Figura IV.8. Proceso con sustitución de la caliza de la materia prima del clínker y adición del 20%.

En el último escenario posible del ACV, dentro de los porcentajes que permite la norma UNE EN 197-1, el caso más completo de aporte del residuo del polvo de lodo de mármol residual y a priori, el que mayor descenso en los impactos ambientales debe originar respecto al proceso de referencia.

La Figura IV.9 muestra la sustitución de la caliza por el residuo para la formación del crudo de cemento, obteniendo el Clínker*. Este, en una proporción inferior al 65% junto con el yeso y un 35% de residuo, se molerán para la producción de cemento CEM II/B-LL*.

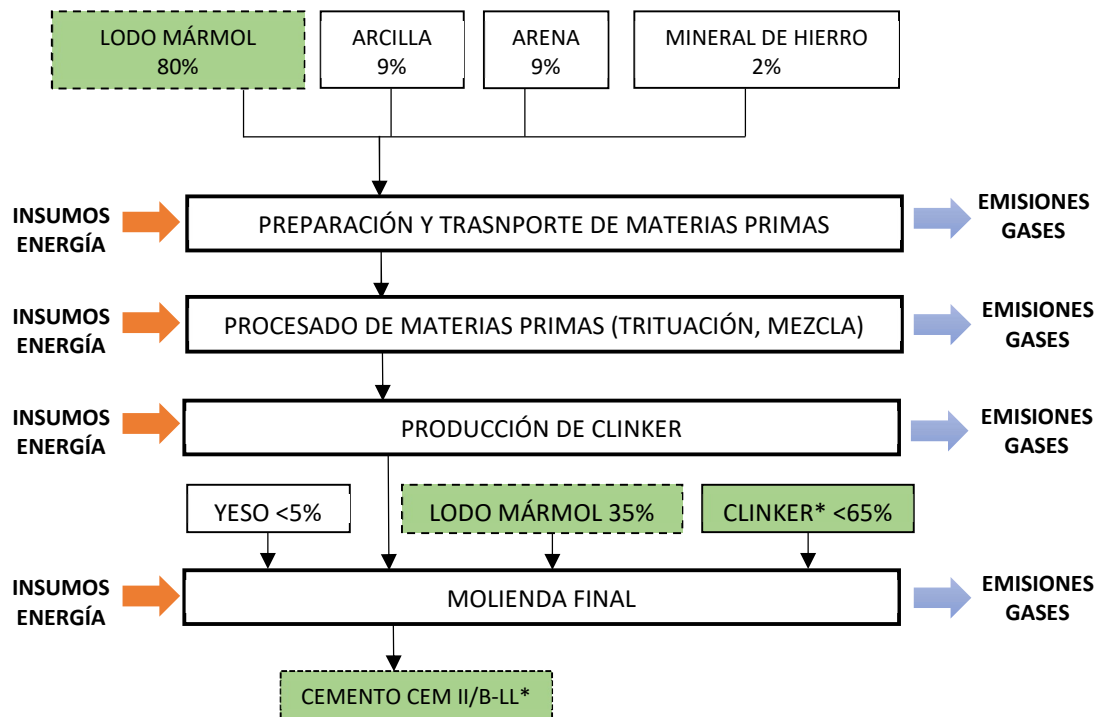


Figura IV.9. Proceso con sustitución de la caliza de la materia prima del clínker y adición del 35%

El inventario realizado (Tabla IV.5) se hace en base a las consultas realizadas a la fábrica, complementado por la base de datos Ecoinvent, y las correcciones existentes en el ámbito científico (Aguado et al., 2004). La calidad de los datos es esencial para la evaluación del desempeño ambiental, especialmente para la evaluación comparativa y la calificación (Bahr et al., 2003).

Tabla IV.5. Inventarios proceso básico y proceso con sustitución de caliza y adición del 35%

Componente	PROCESO BÁSICO	PROCESO SUSTITUCIÓN CALIZA Y ADICIÓN AL 35%
	Clinker	Clinker*
Carbón	4.90 10 ⁻² kg/kg	4.90 10 ⁻² kg/kg
Coke de petróleo	6.50 10 ⁻² kg/kg	6.50 10 ⁻² kg/kg
Fuel oíl	0.0122 kg/kg	0.0122 kg/kg
Diesel	0.001 kg/kg	0.001 kg/kg
Gas natural	1.06 10 ⁻⁴ MJ/kg	1.06 10 ⁻⁴ MJ/kg
CO ₂ proveniente de combustibles	0.390 kg/kg	0.390 kg/kg
CO ₂ proveniente de caliza	0.295 kg/kg	0.303 kg/kg
Escoria	0.213 kg/kg	0.218 kg/kg
Arenisca	0.071 kg/kg	0.072 kg/kg
Laminilla	0.012 kg/kg	0.012 kg/kg
Piedra de caliza/ Polvo del lodo de mármol residual	0.705 kg/kg	0.698 kg/kg
EE en el clínker	0.0476 KWh/kg	0.0476 KWh/kg
EE en la molienda crudo	0.048 KWh/kg	0.012 KWh/kg
Agua de proceso	0.00059 m ³ /kg	0.00059 m ³ /kg
Agua potable	0.000447 ton/kg	0.000447 ton/kg
Transporte en camión	0.188 tkm/kg	0.224 tkm/kg
Transporte en barco	0.17 tkm/kg	-
CEMENTO	CEM I	CEM II/B-LL*
Transporte en camión	0.0606 tkm/kg	0.1225 tkm/kg
Total clínker consumido	0.950 kg/kg	0.603 kg/kg
Yeso	0.050 kg/kg	0.041 kg/kg
Polvo del lodo de mármol residual	0 kg/kg	0.355 kg/kg
Energía eléctrica	0.052 KWh/kg	0.0338 KWh/kg

Los resultados finales que se aportan en este Capítulo de la presente Tesis Doctoral y que están recogidas en la Tabla IV.6, hacen referencia al supuesto de una adición del 35% y una sustitución total de la piedra caliza para el crudo de cemento, por ser la estrategia medioambiental de mayor impacto.

En la tabla IV.5 podemos ver que el lodo residual de mármol tiene mayor pureza o contenido en CaCO_3 , (98.52% frente al 95.00%) lo que implica por un lado que se requiere menor cantidad para sustituir a la piedra caliza, pero también que sus emisiones de CO_2 son un poco más elevadas (0.008 kg/kg). Una de las ventajas de utilizar el lodo residual de mármol es que no requiere de tratamientos de trituración y que su mezcla con el clínker para elaborar el crudo de cemento requiere bastante menos energía, por lo que podemos apreciar hasta un 75% menos en la molienda (0.012 kWh/kg frente a los 0.048 kWh/kg). Por último, dentro de la propuesta de elaboración de clínker tradicional frente a la sustitución de la caliza como materia prima por lodo residual, el total del insumo de transporte de los materiales en el proceso normal es mayor, ya que el lodo residual se lleva a fábrica exclusivamente en camión sin necesidad de transporte en barco.

En la elaboración del eco-cemento CEM II/B-LL* el dato más relevante y que justifica el impacto medioambiental más favorable, es la disminución de la cantidad de clínker consumido, debido a la adición del lodo residual de mármol. Al ser el CEM I un cemento sin adiciones, el insumo de transporte de camión es prácticamente la mitad que la propuesta del CEM II/B-LL*.

Tras la realización del Inventario está la Evaluación del impacto del ciclo de vida, donde se asignan las entradas y salidas del inventario a las diferentes categorías de impacto, y acorde con los factores de caracterización, obtenemos los indicadores de las dos propuestas en la Tabla IV.6.

Tabla IV.6. Resultados de los Indicadores de la EICV proceso básico y proceso con sustitución de caliza y adición del 35%

SUSTANCIA	SECCIÓN	UNIDAD	PROCESO NORMAL	PROCESO CON SUSTITUCIÓN CALIZA Y ADICIÓN AL 35%
Carbón, marrón, en tierra	Crudo	kg	0,026017948	0,014320183
Carbón, duro, no especificado, en tierra	Crudo	kg	0,081269221	0,050780009
Gas, natural, en suelo	Crudo	m3	0,016506472	0,010564099
Petróleo, crudo, en tierra	Crudo	kg	0,11691001	0,081591319

Agua, refrigeración, origen natural no especificado / m3	Crudo	m3	0,003132292	0,001808415
Agua, uso de turbinas, origen natural no especificado	Crudo	m3	1,3588502	0,45948234
Dióxido de carbono, fósil	Aire	kg	0,84230363	0,55511489
Monóxido de dinitrógeno	Aire	kg	7,06297E-06	4,49829E-06
Metano, fósil	Aire	kg	0,000478113	0,000326782
GEI	Aire	kg	0,856361221	0,564624925
Óxido de nitrógeno	Aire	kg	0,001593655	0,001207015
COVNM	Aire	kg	0,000296124	0,000221718
Partículas, <2,5 um	Aire	kg	8,95076E-05	6,15605E-05
Partículas,> 10 um	Aire	kg	0,000350624	0,000184575
Partículas,> 2.5 um y <10um	Aire	kg	0,000102977	5,43222E-05
Dióxido de azufre	Aire	kg	0,003389797	0,002153022
DBO5, demanda biológica de oxígeno	Agua	kg	0,001340353	0,000906319
DQO, demanda química de oxígeno	Agua	kg	0,001550849	0,001105193
DOC, carbono orgánico disuelto	Agua	kg	0,000425412	0,000289774
Nitrato	Agua	kg	2,54438E-06	1,73419E-06
HAP	Agua	kg	3,98981E-08	2,7401E-08
Fosfato	Agua	kg	5,23512E-06	3,95453E-06
Sulfato	Agua	kg	0,000490353	0,000283351
TOC, carbono orgánico total	Agua	kg	0,000426039	0,000290247
Arsénico	Suelo	kg	1,24908E-09	8,46098E-10
Cadmio	Suelo	kg	1,64395E-10	1,60722E-10
Cromo VI	Suelo	kg	3,83211E-08	2,17894E-08
Mercurio	Suelo	kg	1,13478E-12	8,24728E-13
Níquel	Suelo	kg	1,56666E-09	1,75655E-09
Vanadio	Suelo	kg	1,58973E-10	8,57358E-11
Zinc	Suelo	kg	3,3479E-07	3,80503E-07

La última fase de aplicación de la metodología ACV está en la interpretación de esta tabla IV.6, destacando los valores de las sustancias que resultan más relevantes. Hay que subrayar que todos los valores en la propuesta del eco-cemento son menores respecto al caso de producción tradicional. Esto es debido a que estamos actuando sobre dos elementos del proceso relevantes, como es la caliza y el clínker. La caliza por ser un elemento primario en la producción de cemento, teniendo la relación kg caliza/kg clínker más alta de los productos que lo constituyen. Y en el caso del clínker, la

disminución de la cantidad necesaria para elaborar un kg de cemento, implica directa y proporcionalmente menores insumos y emisiones.

Uno de los datos más importantes que muestra la EICV son los gases de efecto invernadero (GEI), que en el escenario de producción de un cemento CEM II/B-LL* son del orden del 34% respecto a los porcentajes emitidos en la producción del cemento CEM I. En los datos de las sustancias de la sección del Crudo destaca un 60% menos de agua en el uso de turbinas y ocurre lo mismo en la sección del Aire, donde la cantidad de partículas emitidas es menor.

Para apreciar las posibles afecciones en la posterior utilización de este eco-cemento, en lo que denominaría un “hormigón verde”, se recomienda para su posterior evaluación mediante el ACV definir una unidad funcional que incluya las medidas de desempeño funcional del hormigón específicas para su aplicación y las condiciones de exposición esperadas (Panesar et al., 2017).

Asimismo, un aspecto de creciente interés científico en los modelos de ACV es la necesidad de modelar los efectos rebote o recuperación (Hertwich, 2005), es decir, que las medidas de eficacia dada tienen varios tipos de impactos ambientales, y no van necesariamente en la misma dirección, produciendo efectos indirectos no siempre de carácter positivo.

4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha expuesto una opción de metabolismo industrial bajo la metodología del ciclo de vida. Los aspectos más relevantes de esta investigación son:

- La metodología ACV permite determinar la valoración de la reducción del impacto medioambiental en la producción del cemento, permitiendo estos resultados a las industrias conocer a priori el efecto que tendría sobre sus procesos la adición de polvo de mármol en el proceso de producción del cemento.

- Los resultados obtenidos indican que todos los indicadores de la EICV en la propuesta del eco-cemento son menores respecto al caso de producción tradición. Al actuar sobre dos elementos relevantes de la producción del cemento, como es la caliza y el clínker. La caliza por ser una materia prima que tiene la relación kg caliza/kg clínker más alta de los productos que lo constituyen. Y en el caso del clínker, la disminución de la cantidad necesaria para elaborar un kg de cemento, implica directa y proporcionalmente menores insumos y emisiones.
- Destaca en la comparación entre procesos que el porcentaje de disminución de los GEI emitidos en el escenario de producción de un cemento CEM II/B-LL* son del orden del 34% respecto a los porcentajes emitidos en la producción del cemento CEM I.
- Es interesante destacar que, para el caso de sustitución de la caliza por el polvo del lodo residual de mármol en la etapa de formación del crudo de cemento, existen 3 etapas que se eliminan: el proceso de extracción en mina, transporte asociado, y la molienda en molino de rodillo. Así, i) En la etapa de adición del lodo de mármol al clínker para la obtención de cemento, se evita la molienda en molino de bolas, lo que reduce las emisiones de GEI y el consumo energético, ii) Además, en dicha etapa, conforme aumenta el % de adición, disminuye la cantidad de clínker necesario, disminuyendo también los GEI emitidos en la clinkerización, según la metodología ACV aplicada.

5. REFERENCIAS

Agarwal S. K., Gulati D., (2006) Utilization of industrial wastes and unprocessed micro-fillers for making cost effective mortars. *Construction and Building Materials*, **20**: 999-1004.

Aguado A., Josa A., Carim A. (2004) Fortalezas y debilidades de los inventarios de cementos para su empleo en análisis del ciclo de vida (ACV). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **43**(2): 587-590.

Ahbe, S., Braunschweig, A., Müller-Wenk, R. (1990): Methodology for Ecobalances Based on Ecological Optimization. BUWAL (SAFEL) Environment Series N° 133, Bern.

Akbar, A., Liew, K.M. (2020) Assessing recycling potential of carbon fiber reinforced plastic waste in production of eco-efficient cement-based materials. *Journal of Cleaner Production*, **274**: 12300.

Ali, Z.S., Hosseinpour, M., Yahia, A. (2020) New aggregate grading models for low-binder self-consolidating and semi-self-consolidating concrete (Eco-SCC and Eco-semi-SCC). *Construction and Building Materials*, **265**:120314.

An, J., Middleton, R.S., Li, Y. (2019) Environmental Performance Analysis of Cement Production with CO₂ Capture and Storage Technology in a Life-Cycle Perspective. *Sustainability*, **11**:2626.

Andrae, A.S.G. (2015) Comparative screening life cycle impact assessment of renewable and fossil power supply for a radio base station site. *International Journal of Green Technology*, **1**:21–34.

Anuario 2010. Oficemen. Madrid. España.

Andrew, R. M. (2019) Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2018. *Earth System Science Data*, **11**(4): 1675–1710.

Aruntaş H. Y., Gürü M., Dayi M., Tekin I. (2010) Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials and Design*, **31**: 4039-4042.

von Bahr. B., Hanssen O.J., Vold M., Pott G., Stoltenberg-Hansson E., Steen B. (2003) Experiences of environmental performance evaluation in the cement industry. Data quality of environmental performance indicators as a limiting factor for benchmarking and rating. *Journal Cleaner Production*, **11**(7):713–725.

Baeza, F., Payá, J., Galao, O., Saval, J.M., Garcés, P. (2014) Blending of industrial waste from different sources as partial substitution of Portland cement in pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, **66**: 645-653.

Bare, J.C. (2002): Developing a Consistent Decision-Making Framework by Using the US EPA's TRACI. Systems Analysis Branch, Sustainable Technology Division, National Risk Management; Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA. Disponible en: <https://cutt.ly/ch59W8R> Acceso el 26 de diciembre de 2020.

Bare, J.C., Norris, G.A., Pennington D.W., McKone T. (2003): TRACI, The Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts. *Journal of Industrial Ecology*, **6** (3-4): 49-78.

Bignozzi M. C. (2010) The use of industrial waste for the production of new blended cement. Waste Management: Research Advances to Convert Waste to Wealth. Nova Science Publishers, Inc., 191-201.

Björklund, A.E. (2002) Survey of approaches to improve reliability in lca. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **7**: 64.

Bogeskär, M., Carter, A., Nevén, C. O., Nuij, R., Schmincke, E., Stranddorf, H. K. (2002). Evaluation of environmental product declaration schemes. Brussels: European Commission, DG Environment. Disponible en: <https://cutt.ly/3ja3b4F> Acceso el 15 de diciembre de 2020.

Brand, G., Braunschweig, A., Scheidegger, A., Schwank, O. (1998): Weighting in Eco Balances with the Ecoscarcity Method - Ecofactors 1997. BUWAL (SAFEL) Environment Series Nº 297, Bern.

Cement Sustainability Initiative, CSI^a. (2018) CSI Global Cement Data base on CO₂ and Energy Information, GNR. Getting the Numbers Right Database, Gross CO₂ emissions. Ratios: Weighted average, World 21% Coverage in 2018. Disponible en: <https://cutt.ly/bh59mBK> Acceso el 24 de diciembre de 2020.

Cement Sustainability Initiative, CSI^b. (2018) CSI Global Cement Data base on CO₂ and Energy Information, GNR. Getting the Numbers Right Database, Gross CO₂ emissions. Ratios: Weighted average, Spain 63% coverage in 2018. Disponible en: <https://cutt.ly/th59b7i> Acceso el 24 de diciembre de 2020.

Chaid, R., Rendell, F., Jauberthie, R. (2011) Impact of marble powder combined with limestone CEM II on concrete durability. *Proceedings of the 13th Congress of the Chemistry of Cement*, Madrid.

Chen C., Habert G., Bouzidi Y., Julien A. (2010) Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, **18**: 478-485.

Chen, J.J., Kwan, A.K.H., Jiang, Y. (2014) Adding limestone fines as cement paste replacement to reduce water permeability and sorptivity of concrete. *Construction and Building Materials*, **56**: 87-93.

Chen, K., Wang, J., Yu, B., Wu, H., Zhang, J. (2020) Critical evaluation of construction and demolition waste and associated environmental impacts: A scientometric analysis. *Journal of Cleaner Production*, 125071.

Chomkham Sri, K., Pelletier, N. (2011) Analysis of Existing Environmental Footprint Methodologies for Products and Organizations: Recommendations, Rationale, and Alignment. EC-JCR-IES.

Collins, F. (2010) Inclusion of carbonation during the life cycle of built and recycled concrete: influence on their carbon footprint. *International Journal Life Cycle Assessment*, **15**: 549-556.

Comisión Europea (2005) European Platform on Life Cycle Assessment (LCA). Disponible en: <https://cutt.ly/6h59vTI> Consultado el 25 de diciembre de 2020.

Comisión Europea (2013) Recomendación sobre el uso de métodos comunes para medir y comunicar el comportamiento ambiental de los productos y las organizaciones a lo largo de su ciclo de vida (2013/179/UE). Disponible en: <https://cutt.ly/Gja3xtK> Acceso el 20 de septiembre 2020

Comisión Europea (2018) Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Central Bank, the European Economic and Social

Committee, the Committee of the Regions and the European Investment Bank, Annual Growth Survey 2018. COM/2017/0690 final. Bruselas. Disponible en:

<https://cutt.ly/xh59jTT> Consultado 22 de diciembre de 2020.

Comisión Europea (2020)^a EU Emissions Trading System (EU ETS). Disponible en:

<https://cutt.ly/Wh59zQK> Consultado 22 de diciembre de 2020.

Comisión Europea (2020)^b Paris Agreement. Disponible en: <https://cutt.ly/Ch59gtV>

Consultado 22 de diciembre de 2020.

Crettaz, P., Rhomberg, L., Brand, K., Pennington, D.W. and Jolliet, O. (2002) Assessing Human Health Response in Life Cycle Assessment using ED10s and DALYs: Carcinogenic Effects. *The International Journal of Risk Analysis*, **22**(5): 929-944

Damineli, B.L., Kemeid, F.M., Aguiar, P.S., John, V.M. (2010) Measuring the eco-efficiency of cement use. *Cement and Concrete Composites*, **32**(8): 555-562.

Deborah, N. H., Eatmon, T. D. (2009) A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, **17**: 668-675.

Di Maria, A., Eyckmans, J., Van Acker, K. (2018) Downcycling versus recycling of construction and demolition waste: Combining LCA and LCC to support sustainable policy making. *Waste Management*, **75**: 3-21.

Dign, Z.K., Wang, Y.F., Zou, PXW. (2016) An agent based environmental impact assessment of building demolition waste management: conventional versus green management. *Journal Cleaner Production*, **133**: 1136-115.

Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives.

EC- JRC (2011). ILCD Handbook. Recommendations for Life Cycle Impact assessment in the European context – based on existing environmental impact assessment models and factors. p181. Disponible en: <https://cutt.ly/ph59y2k> Acceso el 23 de diciembre de 2020.

Esmailkhanian, B., Khayat, K.H., Wallevik, O.H. (2017) Mix design approach for low-powder self-consolidating concrete: Eco-SCC—content optimization and performance. *Materials and Structures*, **50**: 124.

Fernández, C. (2015) Análisis de Ciclo de Vida y Costes. En: Conceptos Básicos de Ecodiseño. Ecoinnovation Skills for European Designers, Project number: 562573-EPP-1-2015-1-SI-EPPKA2-SSA. Ed. Consorcio Ecosign. Disponible en: <https://cutt.ly/6h59TEz> Acceso el 22 de diciembre de 2020.

Flower, D. J. M., Sanjayan, J. G. (2007) Greenhouse gas emissions due to concrete manufacture. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **12**(5): 282 - 288.

Frischknecht, R., Steiner, R., Jungbluth, N. (2006) Methode der ökologischen Knappheit – Ökofaktoren 2006. ö.b.u. und Bundesamt für Umwelt, Bern. Disponible en: <https://cutt.ly/dh59UAq> Acceso el 25 de diciembre de 2020.

Frischknecht, R., Steiner, R., Jungbluth, N. (2008) Methode der ökologischen Knappheit – Ökofaktoren 2006. Öbu SR N° 28/2008, Bundesamt für Umwelt (BAFU), ÖBU Schweizerische Vereinigung für ökologisch bewusste Unternehmungsführung, Zürich and Bern.

Frischknecht, R., Büsser Knöpfel, S. (2013) Ökofaktoren Schweiz 2013 gemäß der Methode der ökologischen Knappheit. Methodische Grundlagen und Anwendung auf die Schweiz. Bundesamt für Umwelt, Berne. Umwelt-Wissen N° 1330.

Frontera P., Malara A., Mistretta M. (2021) Recent Trends in Sustainability Assessment of “Green Concrete”. In: Bevilacqua C., Calabrò F., Della Spina L. (eds) *New Metropolitan Perspectives. NMP 2020. Smart Innovation, Systems and Technologies*, **178**: 1402-1412. Springer, Cham.

García-Gusano, D., Garraín, D., Herrera, I., Cabal, H., Lechón, Y. (2015) Life Cycle Assessment of applying CO² post-combustion capture to the Spanish cement production. *Journal of Cleaner Production*, **104**: 328-338.

Gäbel, K. (2001) Cement Manufacturing-Process and Material Technology and Related Environmental Aspects. Environmental Systems Analysis. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

Gessa Perera, A., & Sancha Dionisio, M. (2016) Alternativas de reducción de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) en la producción de cemento. Propuesta de un modelo de evaluación. *Innovar*, **26**(60): 51-66.

GHG Protocol (2011) Product Life Cycle Accounting and Reporting Standard. World Resources Institute and World Business Council for Sustainable Development. USA. Disponible en: <https://cutt.ly/cja3gZw> Acceso el 28 de diciembre de 2020.

Goedkoop M. and Spriensma R. (2000) The Eco-indicator 99: A damage oriented method for life cycle impact assessment. Methodology Report. Ministerie van VROM, Den Haag (Netherlands).

Goedkoop, M., Oele, M., Schryver, A., Vieira, M. (2008) SimaPro7 Database Manual. Methods library. PRé Consultants, the Netherlands.

Goedkoop M., Heijungs R., de Schryver A., Struijs J. and van Zelm R. (2009) ReCiPe 2008 - A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level / Report I: Characterisation. Ministerie van VROM, Den Haag (Netherlands).

Grilo, M., Pereira, J., Costa, C. (2012). Waste Marble Dust Blended Cement. *Materials Science Forum*. **730-732**: 671-676.

Guinée, J.B. (ed.), Gorrée, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., de Koning, A., Van Oers, L., Wegener Sleeswijk, A., Suh, S., Udo de Haes, H.A., De Bruijn, J.A., Van Duin R., Huijbregts, M.A.J. (2002) Handbook on Life Cycle Assessment: Operational Guide to the ISO Standards. Series: Eco-efficiency in industry and science. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht.

Gursel, A.P., Masanet, E., Horvath, A., Stabel, A. (2014) Life-cycle inventory analysis of concrete production: A critical review. *Cement and Concrete Composites*, **51**: 38-48.

Hafez, H., Kurda, R., Cheung, W.M., Nagaratnam, B. (2019) A Systematic Review of the Discrepancies in Life Cycle Assessments of Green Concrete. *Applied Sciences*, **9**(22): 4803.

Hauschild, M. and Potting, J. (2005) Background for spatial differentiation in LCA impact assessment: The EDIPO3 methodology. 2005. Institute for Product Development Technical University of Denmark. Environmental Project N° 996, Denmark.

Hauschild, M., Goedkoop, M., Guinee, J., Heijungs, R., Huijbregts, M., Jolliet, O., Margni, M., De Schryver, A., Pennington, D., Pant, R., Sala, S., Brandao, M., Wolf, M. Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context - based on existing environmental impact assessment models and factors (International Reference Life Cycle Data System - ILCD handbook). EUR 24571 EN. Luxembourg (Luxembourg): Publications Office of the European Union; 2011. JRC61049. Disponible en línea: <https://cutt.ly/sh59aJB>. Acceso el 25 de diciembre de 2020.

Hellweg, S., Milà i Canals, L. (2014) Emerging approaches, challenges and opportunities in life cycle assessment. *Science*, **344**(6188):1109-1113.

Hertwich, E., Matalas, S.F., Pease, W.S., McKones, T.E. (2001): Human Toxicity Potentials for Life-Cycle Assessment and Toxics Release Inventory Risk Screening. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**: 928-939.

Hertwich, E.G. (2005) Consumption and the Rebound Effect: An Industrial Ecology Perspective. *Journal of Industrial Ecology*, **9**: 85-98.

Hossain, M.U., Poon, C.S., Lo, M.C., Cheng, C.P. (2017) Comparative LCA on using waste materials in the cement industry: A Hong Kong case study. *Resources, Conservation and Recycling*, **120**: 199-208.

Huijbregts, M.A.J., Hellweg, S., Frischknecht, R., Hungerbühler, K., Hendriks, A.J. (2008) Ecological footprint accounting in the life cycle assessment of products. *Ecological Economics*, **64**: 798-807.

Huijbregts, M.A.J., Steinmann, Z.J.N., Elshout, P.M.F., Stam, G., Verones, F., Vieira, M., Zijp, M., Hollander, A., van Zeln, R. (2017) ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *The International Journal Life Cycle Assessment*, **22**: 138–147.

Hunsager, E.A., Bach, M., Breuer, L. (2014) An institutional analysis of EPD programs and a global PCR registry. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **19**: 786–795.

Huntzinger D. H., Eatmon T. D. (2009). A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, **17**: 668-675.

IEC. The International EPD Cooperation (2007): General programme instructions for an International EPD® system for environmental product declarations. Disponible en: <https://cutt.ly/aja3aas> Acceso 20 de diciembre de 2020.

IER (2008): EcoSense. Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), University of Stuttgart. Disponible en: <https://cutt.ly/8h59G31> Acceso el 26 de diciembre de 2020.

International Energy Agency (2018) Low-carbon Transition in the Cement Industry: Technology Roadmap. Disponible en: <https://cutt.ly/Dh59OR0> Acceso el 26 de diciembre de 2020.

Ingram K. D., Daugherty K. E. (1991) A Review of Limestone Additions to Portland Cement and Concrete. *Cement & Concrete Composites*, **13**: 165-170.

International Organization for Standardization (2006). ISO 14040: environmental management – life cycle assessment – principles and framework. Geneva. Switzerland.

IPCC (2001). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

IPCC (2007). IPCC Climate Change Fourth Assessment Report: Climate Change 2007.

Disponible en <https://cutt.ly/kh59X67> Acceso el 27 de diciembre de 2020.

ISO 14040: Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneve (2006).

ISO 14044: Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneve (2006).

Itsubo, N. and Inaba, A. (2003): A New LCA Method: LIME has been completed. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **8**(5): 305.

Inaba, A., Itsubo, N. (2018) Preface. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **23**: 2271–2275.

Jolliet, O., Margni, M., Charles, R. Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G. (2003) IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **8**:324

Kavas, T., Olgun, A. (2008). Properties of cement and mortar incorporating marble dust and crushed brick. *Ceramics-Silikáty*, **52**: 24-28.

Kaliyavaradhan, S.K., Ling, T., Mo, K.H. (2020) Valorization of waste powders from cement-concrete life cycle: A pathway to circular future. *Journal of Cleaner Production*, **268**: 122358.

Kemna, R., Van Elburg, M., Li, W., Van Holsteijn, R. (2005): MEEUP – Methodology Report. Final version, 28-11-2005. EC, Bruselas.

Kim, S.H., Hwang, J.P. (2013) The CO₂ emission in the process of cement manufacture depending on CaO content. *Journal of the Korea Concrete institute*, **25**(4):364-370.

Kwon, E., Ahn, J., Cho, B., Park, D. (2015) A study on development of recycled cement made from waste cementitious powder. *Construction and Building Materials*, **83**: 174-180.

Lehne, J., Preston, F. (2018) Making Concrete Change: Innovation in Low-carbon Cement and Concrete. In: Chatmam House Report. The Royal Institute of International Affairs.

Li, C., Cui, S., Nie, Z., Gong, X., Wang, Z., Itsubo, N. (2015) The LCA of Portland cement production in China. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **20**(1):117–127

Lippiatt B, Ahmad S. (2004) Measuring the life-cycle environmental and economic performance of concrete: the BEES approach. En: *International workshop on sustainable development and concrete technology*. Beijing; May 20–21.

Masanet, E., Price, L., de la Rue du Can S., Brown R. (2005) Reducing greenhouse gas emissions from products manufactured in California. In: *Second annual climate change research conference*, Sacramento, CA; September 14.

Medina, G., Sáez del Bosque, I.F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I., Medina, C. (2019) Energy performance and calorimetric behaviour of cements bearing granite sludge. *Powder Technology*, **356**: 517-527.

Mehdipour, S., Nikbin, I.M., Dezhampahan, S., Mohebbi, R., Moghadam, H., Charktab, S., Moradi, A. (2020) Mechanical properties, durability and environmental evaluation of rubberized concrete incorporating steel fiber and metakaolin at elevated temperatures, *Journal Cleaner Production*, **254**: 120126.

Ministerio de la Presidencia (2016) Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos RC-16. Boletín Oficial del Estado. **153**: 45755-45824.

Minkov, N., Schneider, L., Lehmann, A., Finkbeiner, M. (2015) Type III environmental declaration programmes and harmonization of product category rules: status quo and practical challenges. *Journal Cleaner Production*, **94**:235–246.

Müller-Wenk, R. (1994): The Ecoscarcity Method as a Valuation Instrument within the SETAC Framework. En: Udo de Haes, H.A., Jensen, A.A., Klöpffer, W., Lindfors, L-G. (eds): Integrating Impact Assessment into LCA. SETAC-Europe, Bruselas. pp. 115-120.

Nakic, D. (2018) Environmental evaluation of concrete with sewage sludge ash based on LCA. *Sustainable Production and Consumption*, **16**: 193-201.

Nisbet, M. A., Marceau, M. L., Vangeem, M.G.: (2002) Environmental Life Cycle Inventory of Portland Cement Concrete, Portland Cement Association (PCA R&D SERIAL NO. 2137a)

Nicoara, A.I., Stoica, A.E., Vrabec, M., Šmuc Rogan, N., Sturm, S. Ow-Yang, C., Gulgun, M.A., Bundur, Z.B., Ciuca, I., Vasile, B.S. (2020) End-of-Life Materials Used as Supplementary Cementitious Materials in the Concrete Industry. *Materials*, **13**(8): 1954.

Nielsen, C., V., Glavind, M. (2007) Danish Experiences with a Decade of Green Concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **5**(1):3-12.

Noori, M., Tatari, O., Nam, B., Golestani, B., Greene, J. (2014) A stochastic optimization approach for the selection of reflective cracking mitigation techniques. *Transportation research part A: policy and practice*, **69**:367–378.

Norris, G.A. (2002): Impact characterisation in the tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts: Methods for acidification, eutrophication, and ozone formation. *Journal of Industrial Ecology*, **6**(3-4): 79-101.

Ortiz, O., Castells, F., Sonnemann, G. (2009) Sustainability in the construction industry: A review of recent developments based on LCA. *Construction and Building Materials*, **23**: 28-39.

Panesar, D.K., Seto, K.E. Churchill, C.J. (2017) Impact of the selection of functional unit on the life cycle assessment of green concrete. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, **22**:1969–1986.

Parlamento Europeo y Consejo. (2018) Directive (EU) 2018/410 of the European Parliament and of the Council of 14 March 2018 amending Directive 2003/87/EC to enhance cost-effective emission reductions and low-carbon investments, and Decision (EU) 2015/1814. Disponible en: <https://cutt.ly/dh53rJb> Consultado el 21 de diciembre de 2020.

Patel, D., Shrivastava, R., Tiwari, R.P., Yadav, R.K. (2020) Properties of cement mortar in substitution with waste fine glass powder and environmental impact study. *Journal of Building Engineering*, **27**: 100940.

Portland Cement Association (2006). Concrete Thinking for a Sustainable World. Web: <https://cutt.ly/th53oz4> Acceso el 27 de agosto de 2020.

Prusty, J. K., Patro, S. K., Basarkar, S. S. (2016) Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment – A review. *International Journal Sustainable Built Environment* **5**(2): 312–333.

Puertas F., García-Díaz I., Barba A., Gazulla M. F., Palacios M., Gómez M. P., Martínez-Ramírez S. (2008). Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cement & Concrete Composites*, **30**: 798-805.

Rodrigues Vieira, D., Calmon, J.L., Zanellato Coelho, F. (2016) Life cycle assessment (LCA) applied to the manufacturing of common and ecological concrete: A review. *Construction and Building Materials*, **124**: 656-666.

Rosenbaum, R., Margni, M., Jolliet, O. (2007): A flexible matrix algebra framework for the multimedia multipathway modeling of emission to impacts. *Environment International*, **33**(5): 624-634.

Rosenbaum, R.K., Bachmann, T.M., Gold, L.S., Huijbregts, M.A.J., Jolliet, O., Juraske, R., Köhler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., Hauschild, M.Z. (2008): USEtox - The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **13**(7): 532-546.

Ryberg, M., Vieira, M.D.M., Zgola, M., Bare, J., Rosenbaum, R.K. (2014) Updated US and Canadian normalization factors for TRACI 2.1. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16**: 329–339.

Ryding, S.-O., and Steen, B. (1991) The EPS System. A PC-based System for Development and Application of Environmental Priority Strategies in Product Design - From Cradle to Grave. IVL-report Nr B 1022 (In Swedish). Gothenburg, Sweden.

Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H. (2011) Sustainable cement production-present and future. *Cement and Concrete Research* **41(7)**: 642-650.

Schneider, M. (2019) The cement industry on the way to a low-carbon future. *Cement and Concrete Research*, **124**: 105792.

Schmidt, A., Poulsen, P.B., Andreasen, J., Floe, T., Poulsen, K.E. (2004) Arbejdsmiljø i LCA. En ny metode. Miljønyt, **71**. Disponible en: <https://cutt.ly/kja3tyc> Acceso 16 de diciembre de 2020.

Scrivener, K.L., John, V.M., Gartner, E.M. (2018) Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, **114**: 2-26.

Serres, N., Braymand, S., Feugeas, F. (2016). Environmental evaluation of concrete made from recycled concrete aggregate implementing life cycle assessment. *Journal of Building Engineering*, **5**:24-33.

Spadaro, J.V., and Rabl, A. (2008) Estimating the uncertainty of damage costs of pollution: A simple transparent method and typical results. *Environmental Impact Assessment Review*, **28**:166-183.

Steen, B. (1999) A systematic approach to Environmental Priority Strategies in product development (EPS). Version 2000-Models and Data of the Default Method, Chalmers University of Technology.

Tait, M.W., Cheung, W.M. (2016) A comparative cradle-to-gate life cycle assessment of three concrete mix designs. *The International Journal Life Cycle Assessment*, **21**: 847–860.

Tam, V., Li, J.R., Cai, H. (2014) System dynamic modeling on construction waste management in Shenzhen, China. *Waste Management and Researcher*, **32(5)**: 441-453.

Thakur, A., Pappu, A., Thakur, V., K. (2018) Resource efficiency impact on marble waste recycling towards sustainable green construction materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **13**: 91-101.

Toffoletto, L., Bulle, C., Godin, J., Reid, C., Deschênes, L. (2007) LUCAS - A New LCIA Method Used for a Canadian-Specific Context. *The International Journal Life Cycle Assessment*, **12**: 93–102.

UNE EN 197-1. Cement: Part 1. Compositions and conformity criteria for common cements; 2011.

UNE EN 196-1. Methods of testing cement: Part 1. Determination strength; 2005

US Geological Survey. (February 7, 2020). Cement production globally and in the U.S. from 2010 to 2019 (in million metric tons) [Graph]. In *Statista*. Disponible en <https://cutt.ly/Th53fIP>

WMO (1999). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998. Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 44, ISBN 92-807-1722-7, Geneva.

Wenzel, H., Hauschild, M.Z., Alting, L. (1997) Environmental assessment of products. Vol. 1 – Methodology, tools and case studies in product development. 544 pp. Chapman & Hall, United Kingdom, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA.

Worrell, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., Meida, L. O. (2001) Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual Review Energy Environmental*, **26**: 303-329.

Wu, P., Xia, B., Zhao, X. (2014) The importance of use and end-of-life phases to the life cycle greenhouse gas (GHG) emissions of concrete – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **37**: 360-369.

Wu, H., Zuo, J., Yuan, H., Zillante, G., Wang, J. (2019) A review of performance assessment methods for construction and demolition waste management, *Resources, Conservation and Recycling*, **150**:104407.

Yang, K.H., Jung, Y.B., Cho, M.S., Tae, S.H. (2015) Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete. *Journal of Cleaner Production*, **103**: 774-783.

Yen C., Tseng D., Lin T. (2011). Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. *Chemosphere* **84**: 220-226.

Yuan, H. (2012) A model for evaluating the social performance of construction waste management. *Waste Management*, **32**(6): 1218-1228.

Zulcão, R., Calmon, J.L., Rebello, T.A., Vieira, D.R. (2020) Life cycle assessment of the ornamental stone processing waste use in cement-based building materials. *Construction and Building Materials*, **257**:119523

CAPITULO V

CONCLUSIONES GENERALES

Las diferentes revisiones bibliográficas efectuadas al inicio de cada capítulo muestran el impacto que tienen los residuos industriales y especialmente el lodo de mármol residual en el medio ambiente. Encontrar una aplicación de eliminación de estos residuos convirtiéndolos en subproductos de otros procesos es de gran interés.

A continuación, se detallan las conclusiones obtenidas para cada apartado estudiado en este trabajo de valorización de lodos residuales procedentes del corte de mármol.

Lodos residuales de mármol como adsorbentes de metales pesados. Son materiales que, independientemente del tipo de muestra considerada, presentan la misma composición química y características superficiales. Así, estos materiales se encuentran formados principalmente por calcita y su área superficial determinada mediante el método BET está comprendida entre 2 y 8 m²/g. La granulometría de este material es muy baja, determinándose un tamaño de partícula inferior a 1 micra para las 6 muestras estudiadas.

El estudio del proceso de adsorción de Cu(II) sobre los lodos residuales determina una capacidad de adsorción próxima 20 mg/g, siendo un valor que está por encima de otros adsorbentes alternativos. Los análisis de DRX han reflejado que el proceso de adsorción de Cu(II) se produce por precipitación del mismo en forma de hidroxocarbonato de cobre, concretamente en forma de malaquita. Respecto a la influencia de las variables operaciones en este proceso, un aumento de la temperatura, así como un aumento de la salinidad de las aguas disminuye la precipitación de Cu(II) sobre la superficie del material. Además, es interesante destacar que el valor de pH óptimo para el proceso de precipitación es próximo a 6.

Asimismo, la eficiencia del proceso varía según el tipo de agua donde se realice la remoción de Cu(II). En aguas naturales es menor respecto a agua ultrapura, ya que aumenta la solubilidad del hidroxocarbonato de cobre(II) por la elevada salinidad de las aguas y a una reducción del área superficial disponible para la interacción entre el Cu(II) y el soporte, pues ocurre una adsorción de materia orgánica disuelta. El proceso de adsorción en régimen dinámico es menos eficiente que en régimen estático debido a los

problemas de difusión del Cu(II) hacia el interior en el interlaminado del CaCO_3 y al menor tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

Lodos residuales de mármol en la elaboración de ecocementos. Tras realizar una campaña experimental y el posterior análisis de resultados, la adición del polvo de lodo residual de mármol en distintas proporciones con respecto al peso del clínker en una mezcla cementante y elaborar el mortero normalizado, cumple los parámetros fisicoquímicos para la elaboración de cemento CEM-II. Todos los resultados de los ensayos de la pasta cementante en estado fresco se encuentran dentro de los límites normativos de la UNE-EN 196-3 para cualquier clase de resistencia.

Respecto al cumplimiento de prescripciones de la normativa nacional de recepción de cemento (RC-16), se clasificaría la mezcla cementante como un CEM-II, variando la clase resistente en función del porcentaje de adición. La viabilidad técnica de utilización del residuo de la fabricación de mármol ornamental como adición al clínker y conformar una mezcla cementante, se encuentra en el porcentaje óptimo de adición del 10% para obtener un CEM-II (32.5N), CEM-II (32.5R) y CEM-II (42.5N).

Análisis de las mejoras ambientales en la producción de cemento usando el polvo del lodo residual de mármol como materia prima, mediante el uso de la herramienta del análisis del ciclo de vida (ACV). La propuesta de metabolismo industrial al utilizar el lodo residual de mármol y convertirlo en materia prima de otro proceso altamente contaminante como es la producción de cemento, se valora cuantitativamente a través de la metodología del ciclo de vida.

Los resultados obtenidos indican que todos los indicadores de la EICV en la propuesta del eco-cemento son menores respecto al caso de producción tradición.

El porcentaje de disminución de los GEI emitidos en el escenario de producción de un cemento CEM II/B-LL*, es del orden del 34% respecto a los porcentajes emitidos en la producción del cemento CEM I. Esto se debe al actuar sobre dos elementos relevantes de la producción del cemento, como es la caliza y el clínker. La caliza por ser una materia prima que tiene la relación kg caliza/kg clínker más alta de los productos que lo

constituyen. Y en el caso del clínker, la disminución de la cantidad necesaria para elaborar un kg de cemento, implica directa y proporcionalmente menores insumos y emisiones.

Además, cabe destacar que se reducen dos impactos ambientales, como es el depósito de los lodos residuales de mármol en grandes balsas y el consumo constante de materias primas por la industria del cemento.

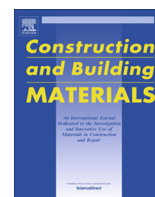


ANEXO
PUBLICACIONES



Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

Waste marble dust: An interesting residue to produce cement

A. Ruiz-Sánchez^a, M. Sánchez-Polo^{b,*}, M. Rozalen^b^a Department of Structural Mechanics and Hydraulic Engineering, University of Granada, 18071 Granada, Spain^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, 18071 Granada, Spain

HIGHLIGHTS

- Expansion values of samples with marble dust addition are the same as those of the control series, with samples M-2, M-4, and M-6 reaching a value of 1 mm.
- Flex-traction resistance data are always lower for samples M-4, M-5, and M-6 than for the control series.
- Compression resistance at curing ages of 90 and 365 days was >50% of reference resistance values at 28 days.
- It meets physicochemical criteria for the utilization of marble dust as by-product in the preparation of CEM-II cement.
- The optimal percentage addition is 10% to obtain CEM-II (32.5 N), CEM-II (32.5 R), and CEM-II (42.5 N).

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 May 2019

Received in revised form 4 July 2019

Accepted 5 July 2019

Keywords:

Marble dust

Cement

Waste minimization

ABSTRACT

The objective of the present study was to establish the technological and regulatory viability of using marble industry waste as additive in Portland cement. Six clinker and marble dust mixtures were prepared (M-1 = 0%; M-2 = 5%; M-3 = 10%, M-4 = 15%; M-5 = 20%, M-6 = 25%), varying the percentage of marble dust added from 0 to 25% of total clinker weight in the cementing mixture. Results obtained showed that the mineralogical composition of marble dust is based on the presence of CaO, and physicochemical analysis confirmed its feasibility as a pure and clean by-product. Regarding the fresh state of the cement samples, it is interesting to note that i) The paste workability varies according to the percentage addition, and water percentage values are similar to or lower than those in the control series, and ii) Expansion values of samples with marble dust addition are the same as those of the control series, with samples M-2, M-4, and M-6 reaching a value of 1 mm. Moreover, flexural-tensile strength test results at 365 days are identical for samples M-1, M-2, and M-3 to those for the control series. Flexural-tensile strength resistance data are always lower for samples M-4, M-5, and M-6 than for the control series, although this difference is reduced at higher curing ages. Compression resistance is higher in samples with percentage additions up to 10% than in the control series. Compression resistance at curing ages of 90 and 365 days was >50% of reference resistance values at 28 days. The most important conclusions regarding the cementing mixture presented in this study are that: i) it meets physicochemical criteria for the utilization of marble dust as by-product in the preparation of CEM-II cement; ii) it meets the criteria in UNE-EN 196-3 for any resistance class according to tests conducted on the cementing paste in fresh state; and iii) it can be classified as CEM-II in accordance with RC-16 guidelines, with a resistance class that varies as a function of the percentage addition of marble dust. Finally, with respect to the technical feasibility of using ornamental marble fabrication waste as additive to clinker to form a cementing mixture, the optimal percentage addition is 10% to obtain CEM-II (32.5 N), CEM-II (32.5 R), and CEM-II (42.5 N).

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Marble is a finely crystallized metamorphic rock formed by calcite grains and derives from the low-intensity metamorphism of

calcareous and dolomitic rocks. Calcium carbonate (CaCO₃) can represent up to 99% of the composition of this carbonated rock, which can also contain MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and Na₂O and, in lesser proportions, K₂O, P₂O₅, MnO, S, F, Cu, Pb, and Zn [1].

The problem of solid waste generation increasingly affects most sectors of society [2], including the mining industry [3]. Public concern has focused attention on the management and treatment

* Corresponding author.

E-mail address: mansanch@ugr.es (M. Sánchez-Polo).

of waste by mining companies, including those involved in the mining of natural stone such as marble [4]. Marble is extracted in open quarries, with the occasional use of subterranean galleries when warranted. Blocks of marble are taken to workshops close to the quarry or to a point of sale. The block is first divided by marble block-cutting machines into slabs of more manageable size, manually performing a second cut with a saw when necessary, followed by finishing, polishing, flaming and/or brush hammering processes, among others. A large amount of water is used as refrigerant during the marble cutting, reaching 1.5 m³ per m² of sawed slab [5]. This water is then drained into wastewater systems for recycling, recovering solids in suspension (sludge). This sludge and grains of the prepared marble make up the waste generated by these processes, which has been shown to have virtually the same composition as the original stone and a lack of toxic elements [6,7]. Table 1 exhibits the chemical composition of marble sludge studied by different authors and the composition of Macael marble.

The utilization of this waste depends on its classification as coarse marble waste or dust waste [8]. The former can be added as aggregates to concrete, and various studies have characterized this process [9], demonstrating its technical viability [10,11], durability [12,13], and physicochemical impact. Besides concrete production, coarse marble waste has also been investigated as aggregates for road surfaces, depending on its granulometry [14,15]. The present study centers on dust waste, which is more widely used in different sectors for load-strengthening, as raw material for ceramic products [16] and bricks [17,18], for infiltration and desulfurization processes [19], and in food and cosmetic industries.

Scientific research has been conducted into the utilization of marble dust in concrete manufacture for a number of decades [21], more recently focusing on its direct addition to mortars and concrete, reducing the need for cement [22], and on its usefulness as a filler for self-compacting concrete [23]. Besides resolving the problem of its disposal, the main reason to use marble dust in cement mortar and concrete is that it improves the cohesion of fresh concrete [24]. Utilization of marble dust in the preparation of mortar or concrete complements or in part replaces the cement, ensuring that any substitution meets established guidelines for an adequate proportion of cement. The industrial product known as Portland Cement is mainly formed by grinding clinker and using a setting regulator, frequently hydrated plaster. The clinker is obtained by heating a mixture of clay and limestone, which accounts for the presence of silicates, aluminates, ferrite, and lime aluminate in its composition. The chemical characteristics of cement additives have been studied since the mid-1950s and have included a wide variety of substances, such as pumice stone nutshell, wood and tea waste [25], fly ash [26], blast furnace slag [27], silica smoke [28], diatomite [29], and perlite [30]. The use of industrial or natural pozzolans in cement is equivalent to the traditional inclusion of CEM II in Portland cement, with a percent-

age substitution ranging between 25 and 60% [31–33]. A greater degree of substitution (pozzolan for Portland cement) results in a higher reduction in the resistance and durability of the mix in comparison to traditional cements. The use of alternative raw and additive materials is favored by European Union standards, and researchers have addressed for various decades the possibility of using limestone additives in cement, mortar, and concrete, providing increasing data on their characterization and properties. More specifically, the effects on CO₂ reduction of adding waste to cement has been studied in depth [34].

The objective of the present study was to establish the technological and regulatory viability of using marble industry waste as additive in Portland cement. Unlike the majority of similar studies, the percentage addition of marble dust is the same as the percentage reduction in clinker; therefore, the water:cement ratio is not changed, and plaster alone is added as setting regulator. Moreover, the technological feasibility of this process strictly follows European and national regulations and standards, which was not the case in most previous research. Finally, the material is evaluated using two environmental categories: global warming potential (GWP) and primary energy demand. The GWP is quantified as equivalent kg of CO₂, using the model of GHG emissions (GPC) of the International Plant Protection Convention [35], while the primary energy demand is expressed in equivalent MJ as the cumulative energy demand (CED).

2. Materials and methods

2.1. Experimental procedure

The experimental objective of this study was to prepare hydraulic cement by mixing industrial clinker, natural plaster, and marble dust waste obtained from ornamental marble processing. In line with the objectives of this study, the percentage addition of marble dust is the same as the percentage reduction in clinker, so that the water:cement ratio is not changed, and plaster alone is added as setting regulator. The clinker, plaster, and marble dust to be added are mechanically ground separately before being mixed. The cementing mixture must meet the criteria established in EN 197-1:2011 using the tests described in EN 196-1 and EN 196-3. Tests were divided between those in fresh and hardened states, with reference to the physical state of the sample at the time of the test.

2.2. Materials

2.2.1. Clinker

The clinker for this study was obtained from the same source as the commercial Portland cement CEM I. Table 2 displays its chemical composition according to X-ray fluorescence (XRF) analysis.

Table 1
Chemical composition of marble sludge studied by different authors and that of Macael marble (Prepared based on [20]).

Element	Marble sludge						Macael marble
	Binici et al. [13]	Aruntas et al. (2010)	Ergün [22]	Aliabdo et al. [43]	Rodrigues et al. [51]	Rana et al. [49]	Singh et al. [20]
SiO ₂	14.80	0.67	0.18	1.12	1.39	44.10	0.08
Fe ₂ O ₃	36.80	0.08	0.44	0.05	0.14	2.98	0.14
Al ₂ O ₃	21.90	0.12	0.67	0.73	0.32	2.20	0.31
CaO	6.80	54.43	51.70	83.22	54.5	42.13	54.80
MgO	7.30	0.59	0.40	0.52	0.64	3.72	0.89
SO ₃	1.20	–	0.08	0.56	<0.10	–	0.16
Na ₂ O	9.30	0.14	–	1.12	<0.04	0.08	0.05
K ₂ O	–	–	0.21	0.09	<0.06	0.09	0.04
LOI	0.20	43.40	46.04	2.50	42.60	3.50	46.65

Table 2
Results of XRF analysis of the clinker.

Element	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Zr Ppm	LOI %
Clinker-1	12.25	3.45	1.32	0.02	2.14	43.29	0.19	0.66	0.16	0.09	39.80	36.27

Table 3
Results of XRF analysis of the plaster used.

Element	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	SO ₃ %	K ₂ O %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	SrO %	BaO %
Plaster	0.13	0.08	0.23	0.01	51.37	0.03	47.81	0.08	0.24	0.03

2.2.2. Plaster

Natural plaster, used as setting retardant, was crushed, ground, and sieved to obtain a Blaine surface of 2500 cm²/g. Table 3 exhibits its chemical composition.

2.2.3. Portland cement

Commercial Portland cement CEM I (42.5 R) served for the control series in accordance with European standard UNE-EN-197:1 [36]; it has a Blaine surface of 2600 cm²/g. This cement was manufactured with the same clinker as that used to prepare the cementing paste. Table 4 shows its chemical composition, which is within the normal ranges of commercial cement.

2.2.4. Normalized sand

The sand used in this experiment meets the requirement of European standard EN 196-1 [37] for natural, siliceous, rounded-grain sand with silica content ≥98%. The sand was supplied in bags weighing 1350 ± 5 g and was cured for 2 h at 110 °C ± 5 °C to reduce the humidity content to <0.2%.

2.2.5. Mineral addition (marble dust)

Sludge obtained from the cutting of marble blocks was directly collected from companies, avoiding contamination of the waste in pools of inert materials. The sludge was heated at 110 ± 5 °C until reaching constant weight, permitting greater control over its addition to clinker.

The relative density of the dust is 2.7 kg/m³ and its Blaine surface is 3700 cm²/g. It has a high specific surface and size and meets the criteria for fillers in European Standard UNE-EN 12620 [38].

The marble dust was chemically characterized by X-ray diffraction (XRD) and XRF. XRD was performed with a BRUKER D8 ADVANCE dust diffractometer, which consists of a high-tension (4 kW) generator, X-ray tube with Cu anode that operates at 40 kV and 30 mA with automatic divergence mesh, graphite monochromator, and automatic sample holder. Crystalline substances were identified by using DIFRACPLUS BASIC and EVA packages (BRUKER), detecting diffraction peaks (position, intensity, diffractogram profile shape, and background), and comparing them with reference patterns. Before XRD analysis, samples were ground and filtered to <45 μm in order to increase the number of particles and their random distribution (Fig. 1). Diffractograms were recorded in all cases in the interval between 3° and 80° 2θ, and the passage size was 0.02° 2θ.

Table 4
Results of XRF analysis of the Portland cement used.

Element	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Zr ppm	LOI %
CEM I	19.07	5.80	2.38	0.04	3.74	61.61	0.34	0.97	0.26	0.13	63.4	2.34

The mineralogical composition of marble is largely calcite, sometimes with calcite and aragonite (polymorphic forms of CaCO₃), Dolomite (MgCO₃), quartz (SiO₂), clay minerals, and feldspars can be present in much smaller amounts. Fig. 2 depicts the

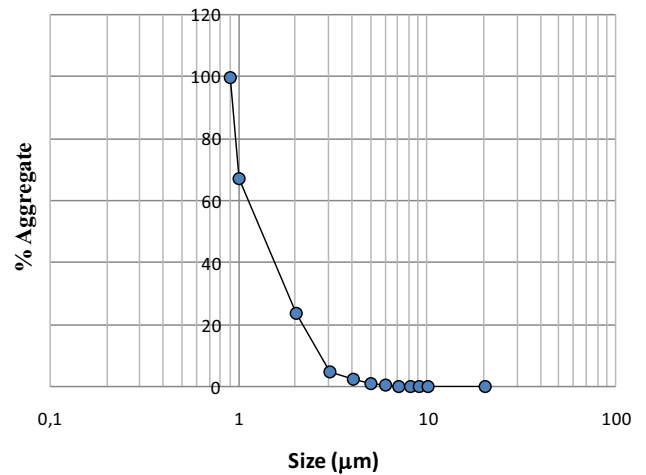


Fig. 1. Depicts the physical characterization of the marble dust by granulometry, showing that >70% of particles has a diameter <1 μm.

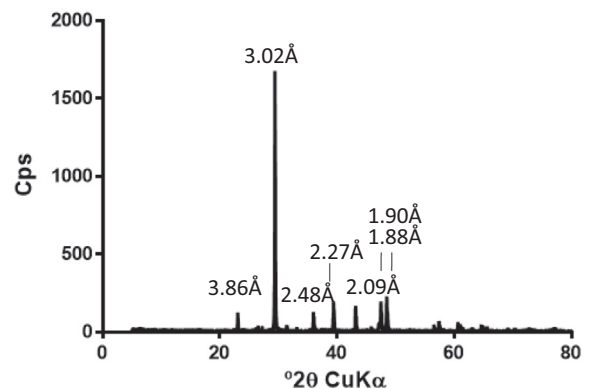


Fig. 2. XRD of the marble dust studied.

XRD pattern of the marble dust under study, characterized by peaks at 3.86, 3.02, 2.48, 2.27, 2.09, 1.90, and 1.88 Å, which correspond to calcite (0 1 2), (1 0 4), (1 0 0), (0 1 3), (2 0 2), (0 1 8) and (1 1 6) crystal facets. Consequently, our sample shows the absence of dolomites and the predominant presence of calcite.

XRF was used to determine the chemical composition of the samples, which were prepared with discs (pearls) smelted in a 50% mixture of lithium meta- and tetra-borate. When an adequate amount of the sample was available, pearls were automatically prepared with a PERLX3 pearler (PHILIPS). When the sample was too small, pearls were prepared manually. XRF analyses were performed using a wavelength-dispersive sequential spectrophotometer with 4-KW X-ray generator (PHILIPS MAGIX PRO, PW-2440) equipped with PW 2540 VRC autosampler. XRF measurements were calibrated and validated using certified reference materials. This apparatus can analyze elements in solid samples from atomic number 11 onward, either at high concentrations (major elements) or in traces. The typical detection limits are 0.01% for major elements and 1–5 ppm for traces. The XRF analysis exhibited in Table 5 shows CaO percentages >55%.

2.2.6. Cementing material used

Analysis of the physical behavior of cementing pastes is essential to evaluate marble dust and clinker addition and its conformation as cementing material.

Six clinker and marble dust mixtures were prepared, varying the percentage of marble dust added (0–25% of total clinker weight in the cementing mixture, therefore excluding the setting moderator), as reported in Table 6.

The percentage of plaster added depended on the clinker weight and never exceeded 3%. This ensured the absence of unconsumed plaster, whose dilation would produce fissures from expansive and destructive secondary ettringite [39].

2.3. Methodology

After preparing the cementing mix in raw and non-hydrated state, it was stored according to RC-16 [40] for later utilization to prepare pastes and mortars for the different tests. Tests in hardened state were performed using prismatic test tubes (40 × 40 × 160 mm) in compliance with European standard UNE-EN 196-1 [37]. Test tubes were manufactured using normalized mortar (1; 3; 0.5), substituting the cement with the different cementing mixtures shown in Table 7 and maintaining a water: cement ratio of 0.50.

The normalized mortar (1; 3; 0.5) in controls was prepared with CEM I cement (42.5 R) fabricated with the same clinker as that in the cementing mixture. The composition of this CEM I cement (42.5R) follows the weight percentage ranges established in UNE-EN 197-1 standard (Cement Part 1: composition, requirements, and compliance criteria from common cements). Following this standard in relation to Portland cement type CEM I, the weight percentage is between 95 and 100% for clinker and between 0 and 5% for minor components. These values are the sum of major and minor components of the cement core. The mortar was prepared by mechanical kneading and compacting in a mold using a normalized compacter, obtaining three test tubes in each kneading. The molds containing the test tubes were preserved in humid atmo-

Table 6
Proportion of elements in cementing mixtures.

Sample	% Marble dust	% Clinker	Plaster (Setting moderator)
M-1	0.0	100	+3% Clinker
M-2	5.0	95	
M-3	10.0	90	
M-4	15.0	85	
M-5	20.0	80	
M-6	25.0	75	

sphere at 20 °C for 24 h. Then, test tubes were removed from the mold sand and immediately immersed in water until flexural tensile strength and compression resistance tests were conducted at 2, 7, 28, 90, and 365 days, immediately after withdrawal of the tubes from the water and their superficial drying.

Table 8 displays the total number of test tubes analyzed in the flex-fraction and compression tests in hardened state as a function of the cementing mixture (% marble dust) and the age (in days) of the specimens.

2.4. Tests conducted

All six cementing mixtures were tested for normal consistency, initial and final setting times in normal-consistency pastes, and volume stability. In addition, they all underwent flexural tensile strength and compression resistance tests.

2.4.1. Tests in fresh state

2.4.1.1. Normal consistency determination. This test was performed in accordance with European standard UNE-EN 196-3 [41], introducing 125 g of water and then 500 g of cementing mixture. The kneading was started, recording the time to the closest minute, and was conducted at a slow speed for 90 s, stopped for 30 s, and then continued at a slow speed for 90 s before being placed in a pre-greased mold. The mold was then placed in a manual Vicat needle instrument with cylinder-shaped metal probe. The probe was released from the surface of the mortar, measuring the distance from its bottom to the base plate, recording the scale reading and the water content of the paste as percentage of cement mass. The test was repeated with each cementing mixture until a distance of 6 ± 2 mm was obtained between probe and base plate.

2.4.1.2. Initial and final setting times in normal-consistency paste. This test followed European standard UNE-EN 196-3 [41], determining the setting time by observing the penetration of a needle into a cementing paste of normal consistency until a given value was obtained. Readings were taken from the equipment scale at 10 min intervals, recording the duration from the start to the time when the distance between base plate and needle reached 6 ± 3 mm. We then withdrew the mold, which was inverted to determine the final setting time, conducting readings at 15-min intervals until the needle penetrated only 0.5 mm of the paste.

2.4.1.3. Volume stability. Volume stability was determined by recording the volumetric expansion of normal-consistency cement paste according to the relative displacement between Le Chatelier needles.

Table 5
Results of the XRF on the studied marble dust.

Element	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	MnO %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	LOI %	SUM %
Sample	0.04	0.01	<LLD	55.52	0.32	0.07	0.01	<LLD	<LLD	0.01	43.33	99.30

Table 7
Proportion of components in mortars.

Cementing mixture				W/C	SAND (g)
Name	Clinker (g)	Marble dust (g)	Plaster (g)		
M-1	436.50	0.00	13.50	0.50	1350
M-2	416.67	20.83	12.50		
M-3	398.23	39.82	11.95		
M-4	381.36	57.20	11.44		
M-5	365.85	73.17	10.98		
M-6	351.56	87.89	10.55		

Table 8
Results of flexural tensile strength and compression tests as a function of cementing mixture and age.

Time (d)	Cementing mixture	Flexure tensile strength test					Total	Compression test					Total
		N° Test tubes per age						N° Test tubes per age					
		2 d	7 d	28 d	90 d	365 d		2 d	7 d	28 d	90 d	365 d	
	M1	3	3	3	3	3	15	6	6	6	6	6	30
	M2	3	3	3	3	3	15	6	6	6	6	6	30
	M3	3	3	3	3	3	15	6	6	6	6	6	30
	M4	3	3	3	3	3	15	6	6	6	6	6	30
	M5	3	3	3	3	3	15	6	6	6	6	6	30
	M6	3	3	3	3	3	15	6	6	6	6	6	30
Total		18	18	18	18	18	90	36	36	36	36	36	180

2.4.2. Tests in hardened state

2.4.2.1. Flexural tensile strength test. This test was conducted in three steps in accordance with UNE-EN 196-1 [37]. Three test tubes of each type of mortar were withdrawn from the water at 2, 7, 28, 90, and 365 days and were tested within 15 min of their removal from the curing chamber. We analyzed 15 prismatic test tubes with dimensions of 40 × 40 × 160 mm, yielding a total of 90 test tubes.

Flexural tensile strength is given by Eq. (1):

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \quad (1)$$

where R_f = flexural tensile strength (MPa), F_f = load applied in middle of the prism (N), l = side of the square section of the prism (mm), and b = distance between supports (mm).

The prismatic test tube is placed in the equipment, resting one of the sides that had been in contact with the formwork mold on two support rollers. A centered vertical load was then applied at a constant rate of 50 N/s until the tube broke.

2.4.2.2. Compression resistance test. This test was conducted in accordance with European standard UNE-EN 196-1 [37] at curing ages of 2, 7, 28, 90, and 365 day, testing six test tubes from each sample for each age, yielding a total of 180 test tubes.

Compression resistance was calculated using Eq. (2):

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (2)$$

where R_c = compression resistance (MPa), F_c = maximum break load (N), and 1600 = plate surface (40 × 40 mm).

Each specimen taken from the flexural tensile strength test was centered laterally with respect to the machine plates and was tested by loading its sides at a constant rate of 2400 ± 200 N/s until the tube broke.

3. Results and discussion

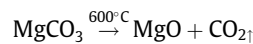
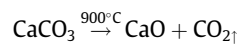
Unlike most previous research on the use of marble dust in the fabrication of concretes, mortars, and cements, this study on the

technological feasibility of this process strictly followed European and national regulations and standards.

3.1. Marble dust characterization

Tables 9 and 10 compare the chemical compositions of the marble dust in the present study, the different types of marble sludge used by other authors, and the limestone used in the cement industry.

Because the main component of limestone is CaCO_3 , the highest values were obtained for CaO content and loss on ignition (LOI). LOI obtained when the product is heated to 900–1.000 °C mainly derives from the CO_2 emitted by the dissociation of CaCO_3 at 900 °C (and of magnesium impurities at around 600 °C), as indicated in the following equations:



The percentage of CaO was higher in the present dust than in the other samples, although some of the studies recorded the percentage of CaCO_3 but not CaO [43], and was even higher than in the limestone used by the cement industry. Dehydrated marble sludge conformed as dust can be physicochemical classified as a pure and clean by-product, based on the comparison between Tables 9 and 10.

Results of XRD graphic analysis and XRF of the marble dust are similar to those described by other authors, [44,45], showing high crystallinity with no significant pozzolanic activity. Thus, we can consider that marble dust mainly acts as a nucleation agent within the microstructure of the cementing paste when hydrated.

3.2. Tests in fresh state

3.2.1. Normal consistency determination

The results related to normal consistency are depicted in Fig. 3, including control series CEM I.

Table 9
Chemical composition of marble sludge used by different authors compared with the dust in the present study (prepared according to Rana et al. [42]).

Element	Marble sludge						Dust
	Binici et al. [13]	(Aruntas et al., 2010)	Ergün [22]	Aliabdo et al. [43]	Rodrigues et al. [51]	Rana et al. [49]	
SiO ₂	14.80	0.67	0.18	1.12	1.39	44.10	0.04
Fe ₂ O ₃	36.80	0.08	0.44	0.05	0.14	2.98	0.01
Al ₂ O ₃	21.90	0.12	0.67	0.73	0.32	2.20	–
CaO	6.80	54.43	51.70	83.22	54.5	42.13	55.52
MgO	7.30	0.59	0.40	0.52	0.64	3.72	0.32
SO ₃	1.20	–	0.08	0.56	<0.10	–	–
Na ₂ O	9.30	0.14	–	1.12	<0.04	0.08	0.07
K ₂ O	–	–	0.21	0.09	<0.06	0.09	0.01
LOI	0.20	43.40	46.04	2.50	42.60	3.50	43.33

Table 10
Chemical compositions of limestone used in the cement industry compared with the dust in the present study (prepared according to Tokyay et al. [24]).

Element	Limestone					Dust
	Hawkins et al. [55]	Erdogdu (2002)	TÇMB (2014)	Hawkins et al. [55]	Hawkins et al. [55]	
SiO ₂	4.00	0.70	1.97	12.05	2.96	0.04
Fe ₂ O ₃	0.77	0.07	0.23	3.19	0.79	0.01
Al ₂ O ₃	0.30	0.11	0.68	1.22	0.30	–
CaO	51.40	54.90	53.24	43.05	52.30	55.52
MgO	1.30	0.38	1.07	1.68	1.30	0.32
SO ₃	0.10	0.01	<0.01	0.56	0.03	–
Na ₂ O	0.01	0.02	0.09	0.12	0.04	0.07
K ₂ O	0.02	–	1.94	0.72	0.23	0.01
LOI	42.00	43.37	42.73	36.21	42.18	43.33

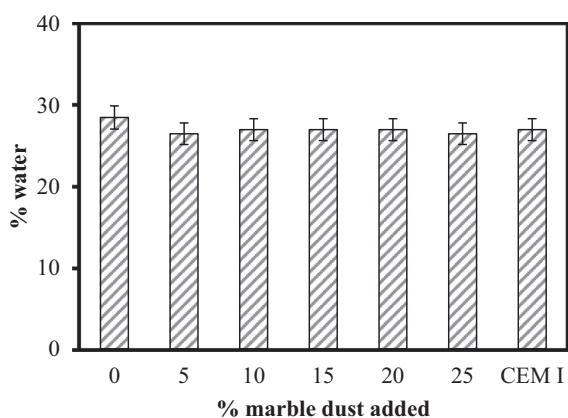


Fig. 3. Values of the normal consistency test.

All tested samples showed percentages of water within the range considered to represent normal consistency (between 22 and 33%). The values obtained for M-3, M-4, and M-5 did not differ from those of the control sample, and [43] also reported that there was no change in the percentage of water required, regardless of the percentage of marble dust. This may demonstrate that the specific surface data for samples M1 to M6 remain constant. The percentage of water is lower in sample M-6 (25%) than in the control sample, indicating that marble dust improves the system workability, as observed by [46] when they replaced clinker with 20% marble dust. In the normal consistency test, samples M-3, M-4, and M-5 yielded the same results as control sample CEM-I. This may be because a larger amount of marble dust is required to increase the specific amount, improving the system workability, as reported by [46]. Given that no additive with pozzolanic activity is included after hydrating the cementing paste, the marble dust will act as nucleation agent within the microstructure. Normal consistency values are related to the specific surface of the cementing paste, affecting the system workability.

3.2.2. Initial and final setting times in paste of normal consistency

The results of this test are regulated by standards for each of the different types of cement; the values obtained are gathered in Table 11.

The initial and final setting times for all samples complied with standards for cements of any resistance class. Values varied among samples, except for identical results obtained for M-4 and M-5. Aliabdo et al. [43] reported no variations between the tested samples up to a percentage addition of 15%. In the study by Bignozzi et al. [47], the initial setting time for a sample with 25% marble dust addition was identical to that obtained for M-6, and they considered that increases in initial setting times with respect to CEM-I were due to the presence of organic impurities ($\leq 1\%$), which slightly reduce initial setting reactions. Sample M-1 differed in initial and final setting times from control sample CEM-I, although the remaining times obtained were the same (M-2) or varied by 3% (M-4, M-5) or 7% (M-3, M-6) with respect to CEM-I. Initial setting reactions are conditioned by the amount added to the mixture and by the possible presence of organic impurities.

3.2.3. Volume stability

Values are listed in Table 12 and compared to reference sample CEM-I. The test was repeated on subsequent dates, obtaining identical results.

Values remained within the limits set by UNE-EN 196-3 [41], which established that expansion should not exceed 10 mm. The results of samples M-1, M-3, and M-5 were identical to that of the control with CEM-I cement. Sample M-6, with a higher percentage substitution, had a value of 1 mm, much lower than the established limit. Hence, the volume stability of the cementing paste is not affected by replacing the clinker with marble dust. Aliabdo et al. [43] reported mean values > 2 mm for samples with percentage additions of 0, 5, 10, and 15%, which differed by 0.5, although expansivity values decreased with higher percentage addition. The expansion of cement pastes M-1, M-3, and M-5 were identical to that of CEM-I; therefore, replacing clinker with marble dust did not affect the volume stability of the cementing paste.

Table 11
Test results for initial and final setting of the samples.

Sample	Initial setting time (min)	Final setting time (min)	Resistance class	Setting time UNE-EN 196-3	
				Initial (min)	Final (h)
M-1	165	250	32.5 R	≥75	≤12
M-2	145	200			
M-3	135	250	42.5 R	≥60	
M-4	150	195			
M-5	150	205	52.5 R	≥45	
M-6	135	190			
CEM I	145	230			

Table 12
Volume stability test results.

Sample	Volume stability \bar{X} (mm)	Resistance class	Volume stability UNE-EN 196-3 (expansion) Mm
M-1	0.5	32.5 R	≤10
M-2	1.0		
M-3	0.5	42.5 R	
M-4	1.0		
M-5	0.5	52.5 R	
M-6	1.0		
CEM I	0.5		

3.3. Tests in hardened state

3.3.1. Flexural tensile strength test

Table 13 exhibits the values of the flexion resistance test as the arithmetic mean of the individual results in a set of three test tubes prepared for each sample and age.

No mechanical prescriptions for the flexural tensile strength tests are established in European standard UNE-EN 196-1 or EN-197:1 or in national RC-16 guidelines. The values for all samples increased with higher age. The highest value was obtained for sample M-1, while the values for M-2 and M-3 were virtually identical at the age of 365 days, as shown in Fig. 5.

Flexural tensile strength increased with higher curing age for all samples. There has been little flexural tensile strength testing in research on the addition of marble dust to cement [22]; Binci et al. [48] reported an increase in resistance with an addition of 5%, while other authors [49,29,50] described a reduction of between 5 and 15% with respect to control samples as a function of the percentage added in each test. M-1 alone showed a higher flexural tensile strength result than that of control sample CEM-I

at the age of 365 days. Values were virtually identical for M-2 and M-3, while values for M1 and M5 were 10% lower than those for CEM-I and the value for M-6 was 20% lower. Flexural tensile strength increased throughout the curing ages.

3.3.2. Compression resistance test

Table 14 lists the results of the compression resistance test as the arithmetic mean of the six individual results obtained from the six determinations conducted in a set of three test tubes. If one of the results of the six determinations varied by $> \pm 10\%$ with respect to the mean, it was ruled out, and the arithmetic mean of the five remaining results was calculated. In the present case, no determination showed this degree of variation.

As observed in Table 14, results for all samples progressively increased with higher curing age, and M-1, M-2, and M-3 showed virtually identical values at the age of 365 days. At this age, a difference of 5% was found between samples M-4, M-5, and M-6. Likewise, resistances decreased with a higher percentage of marble dust addition except for M-3, which showed higher resistance in comparison to M-1 and M-2.

This is the most widely applied test in research on marble dust as clinker substitute in cement; however, published findings have differed, with a reduction in compression resistance being recorded by Rana et al., [49], Rodrigues et al. [51], Corinaldesi et al. [44], and Gesoglu et al. [52] but an increase of 6% by Rahimi et al. [53] and 71% by Binici et al. [48]. As observed in Fig. 4, control sample CEM-I obtained high resistance at 2 and 7 days, markedly exceeding the values recorded in samples M1 to M6.

The control sample is type CEM-I (42.5R) cement, corresponding to a 42.5 resistance class of Portland cement with high initial resistance in accordance with RC-16 guidelines, retaining a compression resistance >20 MPa at 2 days and >42.5 MPa at 28 days.

Table 13
Flexural tensile strength test results.

Preservation time (Days)	M-1 (MPa) \bar{X}	M-2 (MPa) \bar{X}	M-3 (MPa) \bar{X}	M-4 (MPa) \bar{X}	M-5 (MPa) \bar{X}	M-6 (MPa) \bar{X}	CEM I (MPa) \bar{X}
2	2.8	2.4	2.8	3.2	2.3	2.2	4.8
7	4.4	4.0	3.9	3.5	3.3	3.2	11.8
28	11.7	9.0	8.2	6.5	6.2	5.4	12.4
90	12.7	10.5	10.2	8.7	8.5	7.9	9.9
365	12.8	10.0	10.0	9.1	9.4	8.6	10.4

Table 14
Compression resistance test results.

Preservation time (Days)	M-1 (MPa) \bar{X}	M-2 (MPa) \bar{X}	M-3 (MPa) \bar{X}	M-4 (MPa) \bar{X}	M-5 (MPa) \bar{X}	M-6 (MPa) \bar{X}	CEM I (MPa) \bar{X}
2	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	22.4
7	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	38.3
28	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	50.3
90	48.6	59.5	59.7	49.6	45.6	41.7	52.2
365	61.1	60.8	61.7	55.0	50.4	44.1	59.6

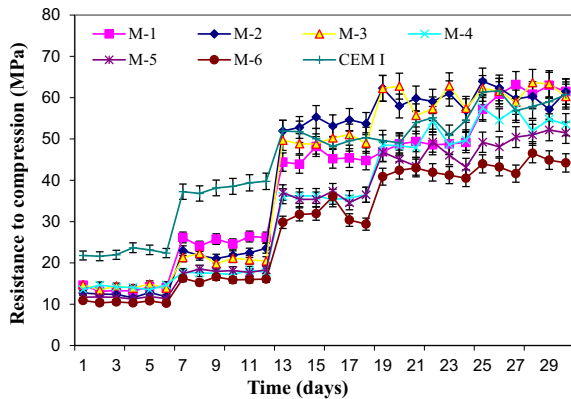


Fig. 4. Time course of compression test results for all samples.

The data in Table 14 show that control sample CEM-I reached the reference value; however, the remaining samples did not have the initial resistance of a 42.5 resistance class cement, with none reaching 20 MPa at 2 days and only samples M-1, M-2, and M-3 exceeding 42.5 MPa at 28 days, and the value for sample M-2 value was even higher than that for CEM-I. With regard to the mechanical and physical standards for common cements in RC-16, the initial setting time of all samples was higher than that required for any resistance class of cement. Likewise, the maximum expansion of samples was 1 mm, much lower than the limit of 10 mm established for volume stability.

Table 15 (Common cements) of RC-16 defines cement types as a function of their main components. Marble dust addition from 5 to 25% with a reduction in clinker by the same percentage yields the following classification options:

The designation of LL or L depends on the TOC, determined in compliance with European standard UNE-EN 13639:2002 [54], which specifies <0.20% in mass for LL limestone or <0.50% in mass for L limestone.

Table 16 shows the comparison of mechanical properties of samples M-1 to M-6 with the mechanical guidelines in RC-16. Table 16 shows that for sample M-1, initial resistance was ≥ 10.0 MPa at 2 days and ≥ 16.0 MPa at 7 days, with nominal resistance of ≥ 42.5 MPa, ≤ 62.5 MPa, and ≤ 52.5 MPa at 28 days, giving a resistance class of 32.5 N, 32.5R, and 42.5 N. For sample M-2, initial resistance was ≥ 10.0 MPa at 2 days and ≥ 16.0 MPa at 7 days, with nominal resistance of ≥ 42.5 MPa and ≤ 62.5 MPa but not ≤ 52.5 MPa at 28 days; limiting the resistance class to 42.5 N. With a percentage addition of 10% marble dust, the initial resistance of sample M-3 was ≥ 10.0 MPa at 2 days and ≥ 16.0 MPa at 7 days, and its nominal resistance was ≥ 42.5 MPa, ≤ 62.5 MPa, and ≤ 52.5 MPa at 28 days, giving a resistance class of 32.5 N, 32.5 R, and 42.5 N. The initial resistances of samples M-4, M-5, and M-6 were ≥ 10.0 MPa at 2 days and ≥ 16.0 MPa at 7 days, and their nominal resistances were ≥ 32.5 MPa and ≤ 52.5 MPa at 28 days, giving a resistance class of 32.5 N and 32.5 R.

Figs. 5 and 6 depict comparisons between samples and resistance classes 32.5 N and 42.5 N in common cements. The results show that samples meet the mechanical and physical requirements for common cements in terms of initial setting time and volume stability, but their resistance to compression requires detailed

Table 15
RC-16 designations of cementing paste.

Cementing mixture			Designation RC-16
Sample	% Marble dust	Clinker	
M1	0	100	CEM-I
M2	5	95	CEM-I
M3	10	90	CEM-II/A-L
M4	15	85	CEM-II/A-L
M5	20	80	CEM-II/A-L
M6	25	75	CEM-II/B-L

Table 16
Comparison with mechanical guidelines in RC-16.

Resistance class	Compression resistance UNE-EN 196-1	M-1 (MPa) \bar{X}	M-2 (MPa) \bar{X}	M-3 (MPa) \bar{X}	M-4 (MPa) \bar{X}	M-5 (MPa) \bar{X}	M-6 (MPa) \bar{X}	Preservation Time (days)		
32.5 N	Initial resistance	2 days	–	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
		7 days	≥ 16.0	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Nominal resistance	28 days	≥ 32.5 ≤ 52.5	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28
32.5 R	Initial resistance	2 days	≥ 10.0	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
		7 days	–	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Nominal resistance	28 days	≥ 32.5 ≤ 52.5	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28
42.5 N	Initial resistance	2 days	≥ 10.0	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
		7 days	–	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Nominal resistance	28 days	≥ 42.5 ≤ 62.5	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28
42.5 R	Initial resistance	2 days	≥ 20.0	13.7	12.3	14.2	14.1	11.6	10.5	2
		7 days	–	25.5	22.3	21.0	17.7	18.0	16.0	7
	Nominal resistance	28 days	≥ 42.5 ≤ 62.5	45.3	53.6	49.6	36.0	36.0	35.8	28

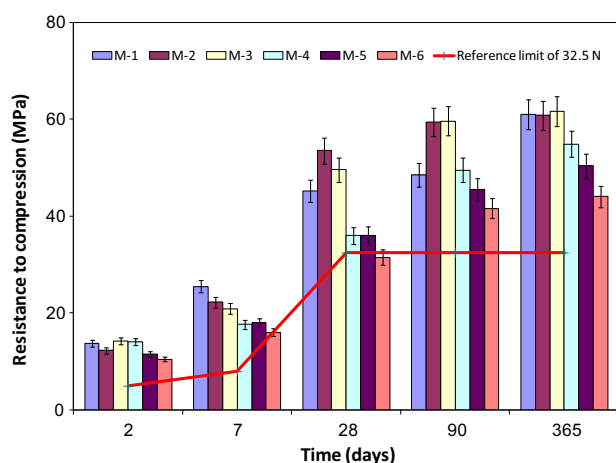


Fig. 5. Sample comparison with reference value of 32.5 N.

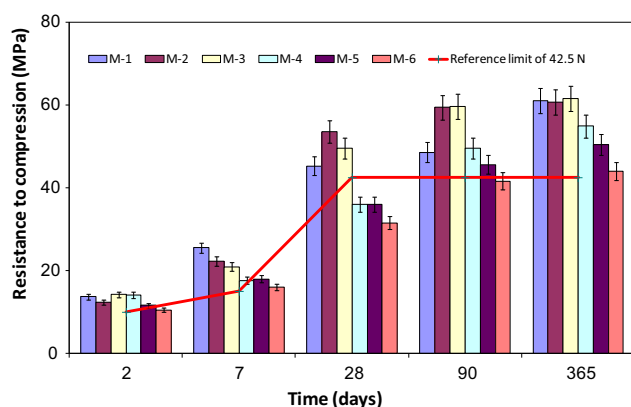


Fig. 6. Sample comparison with reference limit of 42.5 N.

analysis. The compression resistance increased over time for each sample. A marble dust percentage of 10% obtained the best results at 365 days.

4. Conclusions

The mineralogical composition of the marble dust used in this study is based on the presence of CaO, with values above the average recorded in other studies. Physicochemical analysis confirmed its feasibility as a pure and clean by-product.

The paste workability varies according to the percentage addition of marble dust. Initial and final setting times are altered when the cementing mixture contains 10% marble dust. Expansion values of samples with marble dust addition are the same as those of the control series, with samples M-2, M-4, and M-6 reaching a value of 1 mm.

Flexural tensile strength test results for samples M-1, M-2, and M-3 at 365 days are identical to those for the control series. Flexural tensile strength data are always lower for samples M-4, M-5, and M-6 than for the control series, although this difference is reduced at higher curing ages.

Compression resistance is higher in samples with marble dust percentage additions of up to 10% than in the control series. Compression resistance at curing ages of 90 and 365 days is >50% of reference resistance values at 28 days. Interestingly, no published study has reached the age of 365 days, and few studies have exceeded 28 days.

The cementing mixture presented meets physicochemical criteria for the utilization of marble dust within the studied percentage range in the preparation of CEM-II cement. Moreover, i) the studied samples meet the criteria in UNE-EN 196-3 for any resistance class according to tests conducted on the cementing paste in fresh state, and ii) these samples can be classified as CEM-II in accordance with RC-16 guidelines, with a resistance class that varies as a function of the percentage addition of marble dust.

Finally, with respect to the technical feasibility of using ornamental marble fabrication waste as additive to clinker to form a cementing mixture, the optimal percentage addition is 10% to obtain CEM-II (32.5 N), CEM-II (32.5 R), and CEM-II (42.5 N).

Declaration of Competing Interest

We do not have any conflict of interest.

Acknowledgment

The authors are grateful for the financial support of the Ministry of Science and Innovation (CTQ2016-80978-C2-1-R).

References

- [1] L. Bustillo, M. Calvo, J.P.Y. Fueyo, *Rocas Industriales. Tipología, aplicaciones en la construcción y empresas del sector Madrid*, Ed. Rocas y Minerales, 2003.
- [2] J.M. Alier, *El ecologismo popular*, *Ecosistemas* 3 (16) (2007) 148–151.
- [3] R. Batstone, J. E. Smith, D. Wilson, W. Dickson, U. Bonilla Dominguez, and J. Vasquez García, *Safe disposal of hazardous waste; the special need and problems of developing countries*. Lima, 1989.
- [4] L. Vadillo, C. López, A. González, E. Navarro, and A. Vázquez, *Manual de reutilización de residuos de la industria minera, siderometalúrgica y termoelectrónica*. Madrid, 1995.
- [5] J. Santos Ruiz, *Estudio para tratar de identificar posibles aplicaciones industriales para los residuos generados en el proceso de corte y elaboración de piedra natural, en concreto del mármol, analizando su viabilidad técnica y económica*, Universidad Politécnica de Cataluña (2004).
- [6] M.M. Jordan Vidal, *Aplicación del residuo polvo de mármol en cerámica estructural*, *Universitas Miguel Hernández* (2008).
- [7] P. Valdez, B. Barragán, I. Girbes, N. Shuttleworth, a. Cockburn, *Uso de residuos de la industria del mármol como filler para la producción de hormigones autocompactantes*, *Mater. Construcción* 61 (301) (2010) 61–76.
- [8] H. Akbulut, C. Güner, *Use of aggregates produced from marble quarry waste in asphalt pavements*, *Build. Environ.* 42 (5) (2007) 1921–1930.
- [9] H. Hebhouh, H. Aoun, M. Belachia, H. Houari, E. Ghorbel, *Use of waste marble aggregates in concrete*, *Constr. Build. Mater.* 25 (3) (2011) 1167–1171.
- [10] R.V. Silva, J. de Brito, R.K. Dhir, *Availability and processing of recycled aggregates within the construction and demolition supply chain: a review*, *J. Clean. Prod.* 143 (2017) 598–614.
- [11] K. Rahal, *Mechanical properties of concrete with recycled coarse aggregate*, *Build. Environ.* 42 (1) (2007) 407–415.
- [12] A. Andre, J. Brió, A. Rosa, D. Pedro, *Durability performance of concrete incorporating coarse aggregate from marble industry waste*, *J. Clean. Prod.* 65 (2014) 289–396.
- [13] H. Binici, T. Shah, O. Aksogan, H. Kaplan, *Durability of concrete made with granite and marble as recycle aggregates*, *J. Mater. Process. Technol.* 208 (1–3) (2008) 299–308.
- [14] P. Martins, J. de Brito, A. Rosa, D. Pedro, *Mechanical performance of concrete with incorporation of coarse waste from the marble industry*, *Mater. Res.* 17 (5) (2014) 1093–1101.
- [15] Y. Huang, R. Bird, O. Heidrich, *A review of the use of recycled solid waste materials in asphalt pavements*, *Resour. Conserv. Recycl.* 52 (1) (2007) 58–73.
- [16] W. Acchar, F.A. Vieira, D. Hotza, *Effect of marble and granite sludge in clay materials*, *Mater. Sci. Eng. A* 419 (1–2) (2006) 306–309.
- [17] F. Saboya, G.C. Xavier, J. Alexandre, *The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic*, *Constr. Build. Mater.* 21 (10) (2007) 1950–1960.
- [18] N. Bilgin, H.A. Yeprem, S. Arslan, A. Bilgin, E. Günay, M. Maroglu, *Use of waste marble powder in brick industry*, *Constr. Build. Mater.* 29 (2012) 449–457.
- [19] G. Tozsin, T. Oztas, A.I. Arol, E. Kalkan, *Changes in the chemical composition of an acidic soil treated with marble quarry and marble cutting wastes*, *Chemosphere* 138 (2015) 664–667.
- [20] S. Singh, R. Nagar, V. Agrawal, A. Rana, A. Tiwari, *Sustainable utilization of granite cutting waste in high strength concrete*, *J. Clean. Prod.* 116 (2016) 223–235.
- [21] K. Ingram, K. Daugherty, *A review of limestone additions to Portland cement and concrete*, *Cem. Concr. Compos.* 13 (1991) 165–170.

- [22] A. Ergün, Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete, *Constr. Build. Mater.* 25 (2) (2011) 806–812.
- [23] I.B. Topçu, T. Bilir, T. Uygunoglu, Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete, *Constr. Build. Mater.* 23 (5) (2009) 1947–1953.
- [24] M. Tokyay, *Cement and Concrete Mineral Admixtures*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2016.
- [25] A. Demirbas, A. Aslan, Effects of ground hazelnut shell, wood and tea waste on the mechanical properties of cement, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 1101–1104.
- [26] P. Chindapasirt, C. Jaturapitakkul, T. Sinsiri, Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste, *Cem. Concr. Compos.* 27 (4) (2005) 425–428.
- [27] F. Puertas, Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico, *Mater. Construcción* 43 (1993) 37–48.
- [28] L. Morejon Salup, Morteros de cemento con adiciones de humo de sílice y nanosílice, Universidad Politécnica de Madrid (2015).
- [29] N. Degirmenci, A. Yilmaz, Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars, *Constr. Build. Mater.* 23 (1) (2009) 284–288.
- [30] T.K. Erdem, C. Meral, M. Tokyay, T. Erdogan, Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 29 (2007) 13–21.
- [31] V.H. Dodson, Low cement/high fly ash concretes: their properties and response to chemical admixtures, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1988) 199–207.
- [32] B. Lippiatt, S. Ahmad, Measuring the life-cycle environmental and economic performance of concrete: the BEES approach, *International workshop on sustainable development and concrete technology*, 2004.
- [33] J. Mihelcic, T. Eatmon, R. Harris, H. Muga, Engineering sustainable construction materials for the developing world: a meta-discipline approach to engineering education, *Int. J. Eng. Educ.* 23 (6) (2007) 1116–1125.
- [34] E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, L.O. Meida, Carbon dioxide emissions from the global cement industry, *Annu. Rev. Energy Environ.* 26 (2001) 303–329.
- [35] van der Linden, C.A.J. Maskell, *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- [36] AENOR, “UNE-EN 197-1. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.” Madrid, 2011.
- [37] AENOR, “UNE-EN 196-1. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas.” AENOR, Madrid, 2005.
- [38] AENOR, “UNE-EN 12620:2003. Áridos para hormigón.” AENOR, Madrid, 2003.
- [39] AENOR, “UNE 80300:2019 IN. Cementos. Recomendaciones para el uso de los cementos.” Madrid, 2019.
- [40] M. de la Presidencia, Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos RC-16, ESPAÑA (2016) 45755–45824.
- [41] AENOR, UNE-EN 196-3:2005. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad, AENOR, Madrid, 2009.
- [42] A. Rana, P. Kalla, H.K. Verma, J.K. Mohnot, Recycling of dimensional stone waste in concrete: a review, *J. Clean. Prod.* 135 (2016) 312–331.
- [43] A.A. Aliabdo, A.E.M. Abd Elmoaty, E.M. Auda, Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete, *Constr. Build. Mater.* (2014).
- [44] V. Corinaldesi, G. Moriconi, T.R. Naik, Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete, *Constr. Build. Mater.* 24 (1) (2010) 113–117.
- [45] C.L. Yen, D.H. Tseng, T.T. Lin, Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges, *Chemosphere* 84 (2) (2011) 220–226.
- [46] V. Shah, S. Bishnoi, Use of marble dust as clinker replacement in cements, *Adv. Struct. Eng.* (2015) 1714–1724.
- [47] M.C. Bignozzi, The Use of Industrial Waste for the Production of New Blended Cement, in: *Waste Management: Research Advances to Convert Waste to Wealth*, Nova Science, New York, 2010, pp. 191–201.
- [48] H. Binici, H. Kaplan, S. Yilmaz, Influence of marble and limestone dusts as additives on some mechanical properties of concrete, *Acad. J.* 2 (9) (2007) 372–379.
- [49] A. Rana, P. Kalla, L.J. Csetenyi, Sustainable use of marble slurry in concrete, *J. Clean. Prod.* 94 (2015) 304–311.
- [50] K.R. Wu, B. Chen, W. Yao, D. Zhang, Effect of coarse aggregate type on mechanical properties of high-performance concrete, *Cem. Concr. Res.* 31 (10) (2001) 1421–1425.
- [51] R. Rodrigues, J. De Brito, M. Sardinha, Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge, *Constr. Build. Mater.* (2015).
- [52] M. Gesoğlu, E. Güneyisi, M.E. Kocabağ, V. Bayram, K. Mermerdaş, Fresh and hardened characteristics of self compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash, *Constr. Build. Mater.* 37 (2012) 160–170.
- [53] S.R. Rahimi, I.M. Nikbin, H. Allahyari, T.S. Habibi, Sustainable approach for recycling waste tire rubber and polyethylene terephthalate (PET) to produce green concrete with resistance against sulfuric acid attack, *J. Clean. Prod.* 126 (2016) 166–177.
- [54] AENOR, “UNE-EN 13639:2002. Determinación del carbono orgánico total en la caliza.” AENOR, Madrid, 2002.
- [55] P. Hawkins, D. Tennis, J. Detwiler, *The Use of Limestone in Portland Cement: A State of the Art Review*, EB227, Portland Cement Association, USA, 2003.

Editors

Carmen Llinares-Millán
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Inmaculada Oliver-Faubel
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Igor Fernández-Plazaola
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Isabel Rodríguez-Abad
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Francisco Hidalgo-Delgado
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Andrea Salandin
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

María Montserrat Martínez-Valenzuela
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Rafael Sánchez-Grandia
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Francisco Javier Medina-Ramón
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

Isabel Tort-Ausina
Universitat Politècnica de València
Valencia
Spain

ISBN 978-94-007-7789-7

ISBN 978-94-007-7790-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-94-007-7790-3

Springer Dordrecht Heidelberg New York London

Library of Congress Control Number: 2013955015

© Springer International Publishing Switzerland 2014

This work is subject to copyright. All rights are reserved by the Publisher, whether the whole or part of the material is concerned, specifically the rights of translation, reprinting, reuse of illustrations, recitation, broadcasting, reproduction on microfilms or in any other physical way, and transmission or information storage and retrieval, electronic adaptation, computer software, or by similar or dissimilar methodology now known or hereafter developed. Exempted from this legal reservation are brief excerpts in connection with reviews or scholarly analysis or material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use by the purchaser of the work. Duplication of this publication or parts thereof is permitted only under the provisions of the Copyright Law of the Publisher's location, in its current version, and permission for use must always be obtained from Springer. Permissions for use may be obtained through RightsLink at the Copyright Clearance Center. Violations are liable to prosecution under the respective Copyright Law.

The use of general descriptive names, registered names, trademarks, service marks, etc. in this publication does not imply, even in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protective laws and regulations and therefore free for general use.

While the advice and information in this book are believed to be true and accurate at the date of publication, neither the authors nor the editors nor the publisher can accept any legal responsibility for any errors or omissions that may be made. The publisher makes no warranty, express or implied, with respect to the material contained herein.

Printed on acid-free paper

Springer is part of Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Contents

Part I Building Construction Management

Carmen Llinares-Millán

Stop Designing Architecture, Design Your Practice!	3
J. Lago-Novás	

Strategies to Reduce Defects in Floor and Wall Tiles; Application of Continuous Improvement Processes	11
P. Del Solar and M. Del Río	

Success Strategies for On-Site Waste Management in Spanish Construction Sites	19
P. Villoria Sáez, M. del Río Merino and A. San-Antonio González	

Building Engineers' Promotion and Its Effect on Job Satisfaction. A Qualitative Study of Site Managers in Castilla-la Mancha	27
J. Fuentes-del-Burgo and E. Navarro-Astor	

Management of the Building Process in Temporary Constructions: Case Study of the Unicaja Exhibition Pavilion	35
Carlos Rubio-Bellido, Miguel León-Muñoz and Jesús Alberto Pulido-Arcas	

The Project Coach: The New Role of the Project Manager for the Future Due to the News Tools Like Building Information Modelling, Integrated Project Delivery, Last Planner and Others	43
Marc Bach	

Applying EVM and Es Metrics to Analyze and Forecast Schedule Performance in the Spanish Context of the Building Sector	49
M. A. Guerrero, M. M. Carbonell and A. Montoyo	

Greenhouse Gases in the Production of Cement Using Marble Dust as Raw Material	435
A. Ruiz-Sánchez, M. Sánchez, C. A. Zaror, M. I. Vega and C. Muñoz	
Cement Paste Foamed by the Addition of Aluminium Powder with Metakaolin and Sepiolite	443
Javier Pinilla Melo, Alberto Sepulcre Aguilar and Francisco Hernández Olivares	
Preliminar Assessment of Durability for Aluminium Composite Panels	453
E. Lahoz and F. Hernández de Olivares	
Additived Plaster with Rice Husk Waste	463
M. J. Leiva Aguilera and M. Del Río Merino	
Study and Improvement of SCC Mixtures of Concrete Industry	471
A. Navarro	
A Study of Foundations on Expansive Soils	479
R. Galindo and C. Sanchez	
Improving the Mechanical Properties of Cold Rolled Asphalt Containing Cement Utilising by Product Material	487
A. Al-Hdabi, H. Al Nageim, F. Ruddock and L. Seton	
Analysis of the Acoustic Performance of Slabs Regarding Airborne Sound and Impact, at the University City of Madrid	497
D. Caballol, A. Rodríguez and C. Díaz	
Influence of the Type of Binder on the Properties of Lime-Hemp Concrete	505
R. Walker and S. Pavia	
Durability Analysis of PVC-P Membrane in Inverted Flat Roof	515
Antonio Pedrosa González, Mercedes del Río Merino and Carmen Fonseca Valero	
Porosity and Pore Size Distribution of the Dimension Stone in the Historic City of Cuenca	523
E. Torrero, D. Sanz and V. Navarro	
Thin Solar Film Application for Improving Thermal Comfort in Classrooms	531
A. Salandin, M. Vettori and S. Vettori	

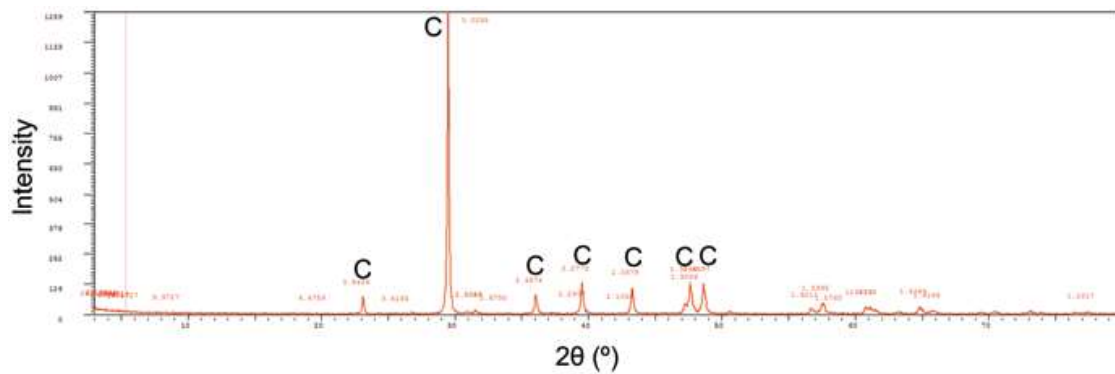


Fig. 1 XRD Marble dust. C-calcite

clinker [3] it is hence that it is important to center the decrease efforts, not only in the one mentioned process of calcination, but also in the rest of processes that they participate in the other 50% emission, as well as to consider the decrease of the consumption of raw materials, since for the production of 1 t of clinker they are used 1.7 t of raw materials (limestone, clay, etc.) [3]

The processes of industrial metabolism have been frequent for the industry of the cement, where variables of economic nature and environment should be conjugated so that they can be carried out the recovery of residuals, although frequently this recovery have been of energy type, example is that in Spain the substitution of fossil fuels for residuals has ended up almost reaching the 16% [4].

Regarding the use of alternative raw materials and additions, the normative own European favors this processes [5], but in the case that occupies us, the scientific literature, it approached for several decades the possibility from the use of limestone additions to the cement and the concrete [6].

Although the characterization and study of the properties of cements and mortars with incorporation of marble dust have been frequent in these last years [7–11], this investigations have been centered in the normative execution of composition and mechanical resistances [12, 13], without approaching the analysis of the contribution of the residual of the marble from the optics of the reduction of CO_2 .

2 Materials and Methods

2.1 Materials

The used residual is a marble dust coming from the manufacturing of marble industry in the province of Almería (Spain). Their origin is in the refrigeration of the cutting and polishing of marble blocks and slabs, removing the resulting water by centrifugation, and the rest, the marble dust itself is deposited in a public settling basin. Mineralogical characterization throws a residue which is inert, composed mainly of Calcite (Fig. 1), alkaline pH and particle size less than 1μ .

The samples of mud were picked up at a distance of 100 km of the factory where it is elaborated the clinker and the cement of reference of this investigation.

To check the technological validity of this proposal, got ready with the marble dust six cements type CEM II, assisting to the European norm UNE EN 197-1, where the percentage of addition of marble dust was increased and diminished that of the clinker of the reference factory. It exists in the literature scientific examples of the viability of this possibility for the production of mixed cement [14].

2.2 *LCA Methodology*

The methodology used in the assessment of environmental impact reduction in cement production, is the Life Cycle Analysis, In This study, the whole production system cement was considered following a cradle-to-gate approach.

The ISO 14040-2006 standard methodology was adapted to suit the aims of this assessment [15]. Primary data on energy consumption and GHG emissions during marble stone cutting, transport and cement manufacturing was complemented with European average data from Ecoinvent database, with the use of a software commercial [16], which was one of the most widely used and accepted methodologies in Europe.

The LCA methodology has been used for decades to understand and analyze the processes of cement production from the standpoint of sustainability [17], but by itself is not automatically a tool to facilitate process improvement, if not that lets us know the implications of it.

The environmental impact categories considered here are global warming potential (GWP), and primary energy demand. The former is quantified as kg CO₂ equivalent, using the IPCC 100 years GWP model [18], whereas the latter is expressed in terms of MJ-equivalent, as cumulative energy demand (CED). The CED of a product represents the direct and indirect energy use throughout the life cycle, including the energy consumed during the extraction, manufacturing, and disposal of the raw and auxiliary materials [19].

The outline bases of our investigation it will be the synthesis of the processes carried out in the reference cement factory (Fig. 2), which applies a process of via dry in the cement production.

Using as criteria the supply of inputs and emissions, we get four stages: input and raw material preparation, mixing and blending, clinkering, and finally, grinding and blending clinker and additions.

The scope of this paper is from the cradle to the door; therefore, the processes associated with the production of such services are included in the inventory. In the case of the marble dust, it is generated in a process and categorize considered as waste, therefore does not take into account the environmental burden. The functional unit is defined as 1 kg (kg) of cement placed on the door of the factory.

The potential case studies are the percentages of limestone, sand and iron slag as raw materials provided at the beginning of the base schema, and the percentage of clinker needed to form the cement, this in turn function of the additions to be added.

So that within the percentages allowed the UNE EN 197-1, the most permissive is to replace the supply of limestone to marble dust in the crude of cement, and add up to 35 % of marble dust to obtain a CEM II/B-L. The process is described in Fig. 3.

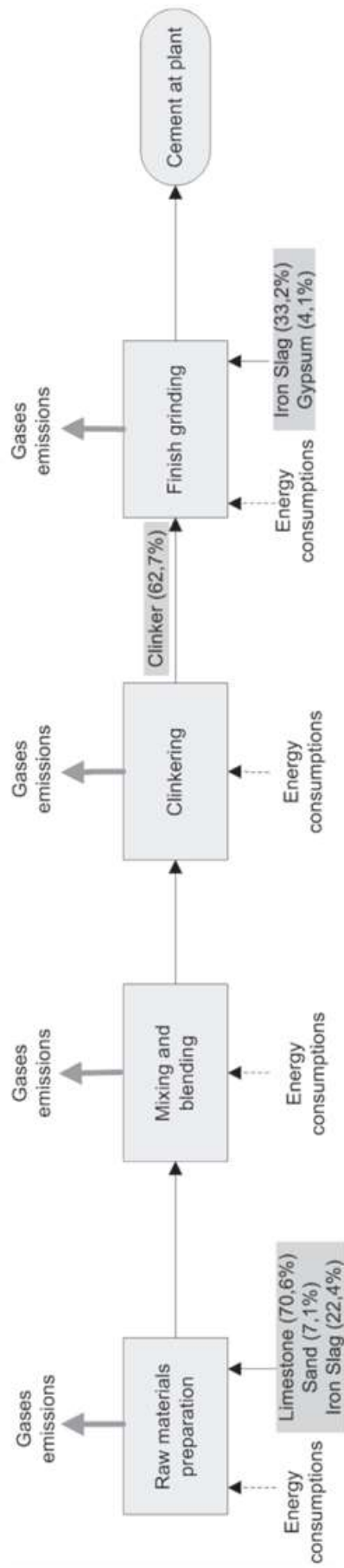


Fig. 2 Basic process

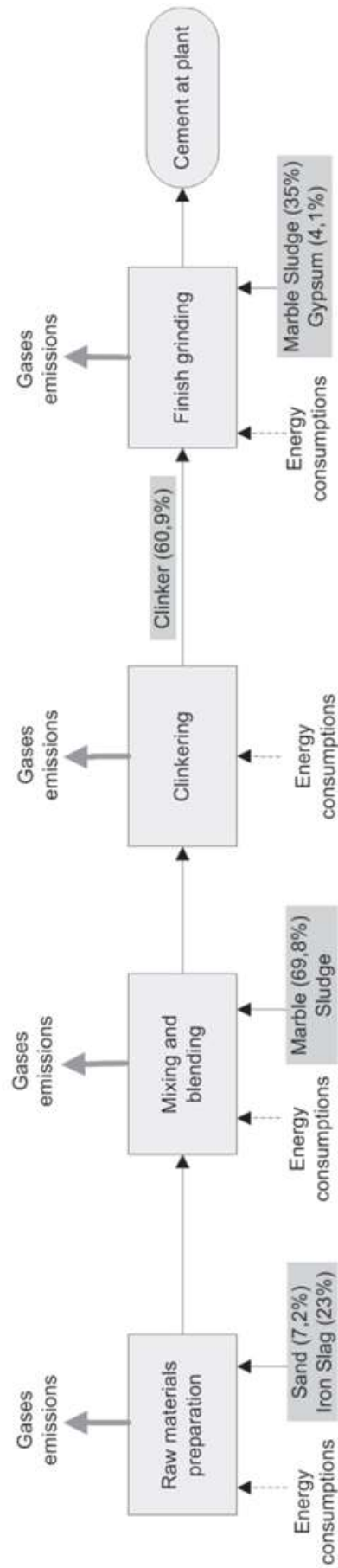


Fig. 3 Process substitution and addition of 35%

Table 1 Basic process inventory (1) and substitution and addition process (2)

	Basic process	Substitution and addition process
	Clinker-1	Clinker-2
Coal	$4.90 \cdot 10^{-2}$ kg/kg	$4.90 \cdot 10^{-2}$ kg/kg
Petroleum coke	$6.50 \cdot 10^{-2}$ kg/kg	$6.50 \cdot 10^{-2}$ kg/kg
Fuel oil	$1.22 \cdot 10^{-2}$ kg/kg	$1.22 \cdot 10^{-2}$ kg/kg
Diesel	$0.01 \cdot 10^{-2}$ kg/kg	$0.01 \cdot 10^{-2}$ kg/kg
Natural gas	$1.06 \cdot 10^{-4}$ MJ/kg	$1.06 \cdot 10^{-4}$ MJ/kg
CO ₂ from fuels	$0.39 \cdot 10^{-1}$ kg/kg	$0.39 \cdot 10^{-1}$ kg/kg
CO ₂ from lime	–	–
Slag	$2.13 \cdot 10^{-1}$ kg/kg	$2.18 \cdot 10^{-1}$ kg/kg
Sandstone	$7.10 \cdot 10^{-2}$ kg/kg	$7.10 \cdot 10^{-2}$ kg/kg
Iron foil	$1.20 \cdot 10^{-2}$ kg/kg	$1.20 \cdot 10^{-2}$ kg/kg
Limestone/marble slug	$7.05 \cdot 10^{-1}$ kg/kg	$6.98 \cdot 10^{-1}$ kg/kg
EE	$4.80 \cdot 10^{-2}$ KWh/kg	$1.20 \cdot 10^{-2}$ KWh/kg
Process water	$5.90 \cdot 10^{-4}$ m ³ /kg	$5.90 \cdot 10^{-4}$ m ³ /kg
Agua	$4.47 \cdot 10^{-4}$ t/kg	$4.47 \cdot 10^{-4}$ t/kg
Trucking	$1.88 \cdot 10^{-1}$ tkm/kg	$2.24 \cdot 10^{-1}$ tkm/kg
Boat transport	$1.70 \cdot 10^{-1}$ tkm/kg	– tkm/kg
	<i>Cement-1</i>	<i>Cement-2</i>
Trucking	$6.06 \cdot 10^{-2}$ tkm/kg	$1.225 \cdot 10^{-1}$ tkm/kg
Total clinker consumed	$9.50 \cdot 10^{-1}$ kg/kg	$6.03 \cdot 10^{-1}$ kg/kg
Gypsum	$5.00 \cdot 10^{-2}$ kg/kg	$4.10 \cdot 10^{-2}$ kg/kg
Marble Dust	– kg/kg	$3.55 \cdot 10^{-1}$ kg/kg
Electric Power	$5.20 \cdot 10^{-2}$ KWh/kg	$3.38 \cdot 10^{-2}$ KWh/kg

Table 2 GEI emitted

Substance	Compartment	Ud	Basic process	Substitution and addition process
GHG	Air	kg	$8.56 \cdot 10^{-1}$	$5.65 \cdot 10^{-1}$

Because the percentage of CaCO₃ marble dust is 98.52% versus 95% of the lime supplied to the process, the required input marble dust to the formation of crude of cement is lower. Regarding the percentage of gypsum, is a function of the limit established by the UNE EN 197-1 for the content of sulfate (SO₃) less than 3.5% by weight of the final cement.

The inventory (Table 1) is based on consultations with the factory, complemented by the ecoinvent database, and corrections existing in the scientific [20].

3 Results

The percentages of marble dust that is added has varied from 5 to 35%, although the results are provided in this article (Table 2) refer to the course of further addition, 35%, and complete replacement of the limestone crude cement.

The percentages of reduction of GHG emitted in the process to replace the limestone of the cement crude and addition of 35 %, are hovering around 34 % compared to the percentages emitted in the production of commercial cement.

4 Conclusions

This paper discussed a choice of industrial metabolism from the perspective of the impact of greenhouse gases. The most important aspects of this research are:

- In the case of replacement of the limestone by marble dust in the step of forming the cement crude, there are three steps are eliminated: the extraction process in mine, the associated transport, and the roller grinding mill.
- In the stage of production of cement by the addition of marble dust to the clinker, it avoids the ball mill grinding.
- Also, at this stage, with increasing the percentage of the addition of marble dust, the amount of clinker required is less, also reducing the greenhouse gases emitted in the clinkering.
- The decrease in GHG emissions is mainly due to the reduction in electricity consumption and transportation.

References

1. Huntzinger, D. H., & Eatmon, T. D. (2009). A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: Comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 17, 668–675.
2. Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., & Julien, A. (2010). Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 18, 478–485.
3. Puertas, F., García-Díaz, I., Barba, A., Gazulla, M. F., Palacios, M., Gómez, M. P., & Martínez-Ramírez, S. (2008). Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cement & Concrete Composites*, 30, 798–805.
4. Anuario. (2010). *Oficemen*. Madrid: España.
5. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives.
6. Ingram, K. D., & Daugherty, K. E. (1991). A review of limestone additions to portland cement and concrete. *Cement & Concrete Composites*, 13, 165–170.
7. Aruntaş, H. Y., Gürü, M., Dayi, M., & Tekin, I. (2010). Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials and Design*, 31, 4039–4042.
8. Bignozzi, M. C. (2010). *The use of industrial waste for the production of new blended cement*. *Waste management: Research advances to convert waste to wealth* (pp. 191–201). Nova Science Publishers, Inc. Hauppauge, New York.
9. Kavas, T., Olgun, A. (2008). Properties of cement and mortar incorporating marble dust and crushed brick. *Ceramics-Silikaty*, 52, 24–28.
10. Yen, C., Tseng, D., Lin, T. (2011). Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges. *Chemosphere*, 84, 220–226.

11. Agarwal, S. K., Gulati, D. (2006). Utilization of industrial wastes and unprocessed micro-fillers for making cost effective mortars. *Construction and Building Materials*, 20, 999–1004.
12. UNE EN 197-1. (2000). Cement: Part 1. Compositions and conformity criteria for common cements; 2000.
13. UNE EN 196-1. (2005). Methods of testing cement: Part 1. Determination strength; 2005
14. Chaid, R., Rendell, F., & Jauberthie, R. (2011). Impact of marble powder combined with limestone CEM II on concrete durability. Proceedings of the 13th Congress of the Chemistry of Cement, Madrid.
15. International Organization for Standardization. (2006). ISO 14040: environmental management—life cycle assessment—principles and framework. Geneva. Switzerland.
16. Goedkoop, M., Oele, M., Schryver, A., & Vieira, M. (2008). *SimaPro7 Database Manual. Methods library*. the Netherlands: PRé Consultants.
17. Huntzinger, D. N., & Eatmon, T. D. (2009). A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal Cleaner Production*, 17, 668–675.
18. IPCC. (2001). Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, & C. A. Johnson (eds.)]. Cambridge: Cambridge University Press.
19. Huijbregts, M. A. J., Hellweg, S., Frischknecht, R., Hungerbühler, K., & Hendriks, A. J. (2008). Ecological footprint accounting in the life cycle assessment of products. *Ecological Economics*, 64, 798–807.
20. Aguado, A., Josa, A., & Carim, A. (2004). Fortalezas y debilidades de los inventarios de cementos para su empleo en análisis de ciclo de vida (ACV). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43(2), 587–590.