

TESIS DOCTORAL

Reciclado y valorización de residuos cerámicos y de vidrio procedente de lámparas mercuriales en la fabricación de hormigón y de conglomerantes inorgánicos

Presentada por:
Ángel M. Pitarch Roig

Dirigida por:
Lucía Reig Cerdá
Antonio Gallardo Izquierdo



Escola de Doctorat de la Universitat Jaume I

Programa de Doctorat en Tecnologies Industrials i Materials

Castelló de la Plana, abril de 2023



Programa de Doctorat en Tecnologies Industrials i Materials

Escola de Doctorat de la Universitat Jaume I

Tesis Doctoral

Reciclado y valorización de residuos cerámicos y de vidrio procedente de lámparas mercuriales en la fabricación de hormigón y de conglomerantes inorgánicos

Memoria presentada por **Ángel M. Pitarch Roig**
para optar al grado de Doctor por la Universitat Jaume I

Doctorando:
Ángel M. Pitarch Roig

Directores
Lucía Reig Cerdá

Antonio Gallardo Izquierdo

Castelló de la Plana, abril 2023

FINANCIACIÓN

La investigación llevada a cabo, cuyo resultado es esta tesis para obtener el título de Doctorado, ha sido parcialmente financiada con el proyecto de investigación titulado 'Estudio técnico y ambiental de la valorización del vidrio procedente de lámparas fluorescentes fuera de uso en el desarrollo de conglomerantes base cemento' (UJI-B2019-21) financiado por la Universitat Jaume I en la convocatoria de ayudas del plan de promoción de la investigación para el año 2019, con un periodo de ejecución comprendido entre el 1 de enero de 2020 y el 31 de diciembre de 2021.

FINANÇAMENT

La investigació desenvolupada, el resultat de la qual és aquesta tesi per obtenir el títol de Doctorat, ha estat parcialment finançada amb el projecte de recerca titulat '*Estudi tècnic i ambiental de la valorització del vidre procedent de làmpades fluorescents fora d'ús en el desenvolupament de conglomerants base ciment*' (UJI-B2019-21) finançat per la Universitat Jaume I a la convocatòria d'ajuts del pla de promoció de la investigació per a l'any 2019, amb un període d'execució comprès entre l'1 de gener de 2020 i el 31 de desembre de 2021.

Licencia CC Reconocimiento - Compartir igual (BY-SA)
Llicència CC Reconeixement - Compartir igual (BY-SA)



Tesis por compendio de las siguientes publicaciones:

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomás, F.J. López. Effect of Tiles, **Bricks and Ceramic Sanitary-Ware Recycled Aggregates on Structural Concrete Properties**. Waste and Biomass Valorization, 2019, 10 (6), 1779–1793. DOI: 10.1007/s12649-017-0154-0

Según el Journal Citation Report (JCR), en el año 2019 esta revista estuvo indexada en la categoría ‘Environmental Sciences’, con los siguientes indicadores:

Cuartil: Q2
Ranking: 104/265
Factor de impacto: 2.851

Citado 35 veces según Google Académico, 19 de ellas en la Web of Science (Feb/2023)

2. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. **Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements**. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713

Según el Journal Citation Report (JCR), en el año 2019 esta revista estuvo indexada en la categoría ‘Green and Sustainable Science and Technology’, con los siguientes indicadores:

Cuartil: Q1
Ranking: 6/41
Factor de impacto: 7.246

Citado 39 veces según Google Académico, 32 de ellas en la Web of Science (Feb/2023)

3. A.M. Pitarch, L. Reig, A. Gallardo, L. Soriano, M.V. Borrachero, S. Rochina. **Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material**. Construction and Building Materials, 2021, 292, 123424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123424

Según el Journal Citation Report (JCR), en el año 2019 esta revista estuvo indexada en la categoría ‘Construction and Building Technology’, con los siguientes indicadores:

Cuartil: Q1
Ranking: 10/63
Factor de impacto: 4.419

Citado 16 veces según Google Académico, 11 de ellas en la Web of Science (Feb/2023)

En los tres artículos que conforman la presente tesis doctoral, el doctorando ha participado activamente en las siguientes etapas del trabajo desarrollado: definición de la propuesta y de la metodología a seguir, gestión de los recursos necesarios, desarrollo del trabajo experimental, tratamiento y análisis de resultados, redacción del borrador del trabajo, revisión y edición del manuscrito final.

Esta tesis dispone de la aceptación de los coautores y coautoras de las publicaciones que el doctorando presenta como tesis y su renuncia expresa a presentarlas como parte de otra tesis doctoral.

AGRADECIMIENTOS

*“Lo poco que he aprendido carece de valor,
comparado con lo que ignoro.”*

René Descartes

La presentación de esta tesis doctoral ha sido el resultado de un largo proceso y múltiples intentos que han contribuido a mi formación personal, académica y de investigación en la que han participado muchas personas a las que quiero agradecer los diferentes logros conseguidos.

En primer lugar, a mis padres que me han enseñado mucho sobre la generosidad, y la capacidad de trabajo y esfuerzo. Junto con ellos, diferentes profesores como Don Ramón, Pilar Pérez, Ángel Albert o Juan Manuel Valiente que me orientaron en mi formación y posteriormente para mi incorporación en la docencia universitaria.

Del mismo modo, a mi mujer, Beatriz, y a mi hermana, María, quienes siempre me han animado y apoyado, y a mis hijos que son una motivación para dar ejemplo.

La etapa en la Universitat Jaume I se inició con la compañía y complicidad de mi amiga Teresa Gallego, y con la ayuda tanto del Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción como de la Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales, a quienes también quiero agradecer que nos facilitaran el trabajo de implantar una titulación y un área de conocimiento.

Con la creación del área de conocimiento pudimos crear un grupo de personas a quienes agradezco la ayuda y generosidad a la hora de compartir sus experiencias y conocimientos. Entre ellos especialmente a María José Ruá y Lucía Reig por su empeño en la consecución de esta tesis doctoral.

En relación con los trabajos recopilados en esta tesis doctoral a los alumnos Gloria, Fran y Sergio entre otros, quienes nos permitieron iniciar esta línea de investigación sobre los conglomerantes sostenibles. Así mismo, al Grupo de Investigación en Química de Materiales de Construcción (GIQUIMA) del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH) de la Universitat Politècnica de València (UPV) quienes nos han orientado sobre la realización de estos trabajos.

La realización de los diferentes trabajos experimentales ha sido posible gracias al equipamiento de los laboratorios de los grupos de investigación TESASOS e INGRES del Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, y a los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I.

Por último, a todos los coautores de los artículos publicados, por sus aportaciones, especialmente a mis directores, por su orientación y ayuda, y en especial a Lucía Reig, quien en su momento fue alumna mía y ahora es codirectora de esta tesis, por su perseverancia, sin la cual no hubiera sido posible la finalización de esta tesis.

RESUMEN

La industria española es líder mundial en la fabricación de productos cerámicos, tanto de baldosas de revestimiento, cuya producción se localiza principalmente en la zona de Castellón, como de cerámica sanitaria o de piezas cerámicas de albañilería. Pese a que se trata de residuos inertes, generados en los procesos de fabricación, puesta en obra o retirada de estos productos, su acumulación en vertederos origina un impacto visual y medioambiental importante, más aún al tratarse de materiales no biodegradables. Otro residuo generado en cantidades destacadas es el vidrio procedente de las lámparas fluorescentes usadas (VLF), compactas (LFC) o lineales (LFL), clasificado como peligroso por el mercurio que difunde a través del vidrio durante el funcionamiento de las lámparas. Por otra parte, la producción de cemento portland (CP), conglomerante utilizado mayoritariamente en construcción debido a su reducido coste, sus excelentes propiedades mecánicas y durabilidad, requiere una gran cantidad de energía y recursos naturales (caliza y arcilla), al tiempo que genera gran cantidad de emisiones de CO₂ a la atmósfera. Por tanto, sustituir parcialmente este cemento por residuos industriales permitirá tanto desarrollar conglomerantes inorgánicos más sostenibles, como valorizar residuos que, de otro modo, podrían ser simplemente depositados en vertedero.

Por todo ello, el objetivo de la presente tesis doctoral es investigar la viabilidad de valorizar residuos cerámicos de la industria cerámica o de construcción y de vidrio procedente de lámparas fluorescentes LFC y LFL, como sustituto parcial de CP en el desarrollo de nuevos conglomerantes más sostenibles. Además, se analizará la posibilidad de reutilizar los residuos cerámicos para sustituir parcialmente áridos naturales en el desarrollo de hormigón estructural. Este planteamiento pretende tanto reutilizar estos residuos como material alternativo en otros sectores productivos, como contribuir a reducir el uso de áridos naturales habitualmente utilizados en la fabricación de hormigón, y a minimizar el consumo energético, de recursos naturales y de los gases emitidos a la atmósfera asociados con la producción de cemento portland.

Pese a que el uso de materiales cerámicos como puzolanas ha sido probado satisfactoriamente con anterioridad, el abanico de materiales cerámicos es muy amplio, y su reactividad y posibilidades de reutilización y valorización como sustituto parcial del cemento portland depende de diversos parámetros, como los materiales de partida, el proceso de fabricación o la temperatura de cocción. Tanto por el gran volumen como por la diversidad de productos cerámicos existentes, resulta de gran interés profundizar sobre sus posibilidades de reutilización como puzolana. En el caso del vidrio, se espera que esta ruta alternativa de reutilización propuesta facilite la correcta gestión de un residuo peligroso que, por su contenido en mercurio, resulta difícilmente reciclable.

En el primero de los trabajos de investigación desarrollados en la presente tesis doctoral se reutilizaron tres tipos de residuos cerámicos distintos, procedentes de baldosas cerámicas (TCW, *tile ceramic waste*), ladrillos huecos de pasta roja (RCB, *red clay brick*) y piezas de cerámica sanitaria (CSW, *ceramic sanitary-ware*) como sustituto parcial del árido natural calizo en la producción de hormigón estructural. Tras adaptar el tamaño de partícula para su uso como árido reciclado se procedió a su caracterización, determinando su composición química, distribución granulométrica, cantidad y calidad de finos, resistencia al desgaste, forma de las partículas, densidades y absorción de agua. Se diseñó un hormigón de referencia HA-30/P/20, en el cual se sustituyó hasta un 30% en peso del árido natural calizo por cada uno de los áridos reciclados cerámicos, determinando tanto la consistencia del hormigón fresco como la densidad y resistencia a compresión desarrolladas tras 7 y 28 días de curado a temperatura ambiente. Los resultados mostraron una variación poco significativa de la resistencia a compresión del hormigón al utilizar

áridos TCW o CSW, registrándose un incremento de resistencia de hasta un 7% en el hormigón preparado con 20% de TCW (28 días de curado), y una resistencia similar o ligeramente inferior a la del hormigón tradicional al emplear residuos CSW (pérdida máxima del 5.8% para una sustitución del 30%). Pese a que la mayor pérdida de resistencia se observó en los hormigones preparados con RCB (reducción de hasta un 18.4% tras 7 días de curado), este residuo generó la mayor ganancia con el tiempo de curado lo que provocó que, tras 28 días de curado, la resistencia del hormigón preparado con un 30% de este residuo resultase únicamente un 11% inferior a la presentada por el hormigón de referencia.

En las siguientes investigaciones se reutilizaron tanto los residuos cerámicos RCB, TCW y CSW, como el residuo de VLF como puzolana, en sustitución parcial de cemento portland. Tras reducir su tamaño de partícula mediante trituración y molienda, estos residuos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEBEC), fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX), y cada uno de ellos fue utilizado para reemplazar hasta un 50% en peso de cemento tipo CEM I 42.5 R. En el trabajo desarrollado con los residuos cerámicos se determinó la consistencia y el tiempo de fraguado en función del tipo y cantidad de residuo utilizados, se realizó un análisis básico de sostenibilidad y se evaluó la actividad puzolánica de los residuos mediante ensayos de resistencia a compresión (realizados en morteros curados a 20 °C hasta 365 días) y análisis microestructural (termogravimetría, DRX y MEBEC, realizados en pastas curadas a 20 °C durante 28 y 90 días). Los resultados mostraron como la actividad puzolánica de los residuos cerámicos RCB, TCW y CSW mejoró con el tiempo de curado y todos los morteros preparados sustituyendo hasta un 25% en peso de CP por cualquiera de estos residuos cumplieron con las especificaciones mecánicas establecidas para otros materiales puzolánicos, como las cenizas volantes. Ello abre la posibilidad de sustituir parcialmente el CP por el residuo cerámico más próximo o con mayor disponibilidad en un momento dado (entre los analizados), lo que reduciría las emisiones de CO₂ y el coste económico asociados al transporte.

Finalmente, los dos tipos de residuos de vidrio LFC y LFL utilizados como puzolana en la tercera investigación, procesados de forma manual y mecánica en una planta de tratamiento de residuos de lámparas, mostraron una actividad puzolánica similar. En este caso las especificaciones establecidas para las cenizas volantes se cumplieron al sustituir hasta un 35% de CP por cualquiera de estos dos residuos proporcionado, tras 90 días de endurecimiento a 20 °C, valores de resistencia a la compresión similares o superiores a los presentados por la muestra de referencia (100% CP, 58.8 MPa). Además de contribuir a un menor consumo de CP, los resultados obtenidos ofrecen una vía alternativa de reutilización para este residuo peligroso, que permitiría su uso tal cual es suministrado por las plantas de tratamiento, sin necesidad de lavarlo para reducir su contenido inicial en mercurio.

Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral muestran cómo es viable sustituir áridos naturales por áridos reciclados procedentes de RCB, TCW o CSW en la producción de hormigón estructural. Asimismo, tanto los residuos cerámicos como los residuos de vidrio utilizados en la presente investigación son potenciales candidatos para ser utilizados como puzolanas, en sustitución parcial de CP. Pese a que los análisis realizados deben completarse con estudios de durabilidad y de lixiviados (en el caso del VLF), los resultados obtenidos abren una nueva vía de reutilización para estos residuos, contribuyendo tanto a desarrollar materiales de construcción más sostenibles, como a reducir el impacto ambiental asociado a la fabricación de CP y a minimizar la acumulación de residuos en vertedero.

RESUM

La indústria espanyola és líder mundial en la fabricació de productes ceràmics, tant de rajoles de revestiment, la producció de les quals està localitzada principalment a la zona de Castelló, com de ceràmica sanitària o de peces de ceràmica de maçoneria. Malgrat que es tracta de residus inerts, generats en els processos de fabricació, posada en obra o retirada d'aquests productes, la seua acumulació en abocadors origina un impacte visual i mediambiental important, més encara en tractar-se de materials no biodegradables. Un altre residu generat en grans quantitats és el vidre procedent de làmpades fluorescents usades (VLF), compactes (LFC) o lineals (LFL), classificat com a perillós pel mercuri que difon a través del vidre durant el funcionament de les llums. D'altra banda, la producció de ciment pòrtland (CP), conglomerant utilitzat majoritàriament en construcció pel seu reduït cost, excel·lents propietats mecàniques i durabilitat, requereix una gran quantitat d'energia i recursos naturals (pedra calcària i argila), al mateix temps que genera un elevat nivell d'emissions de CO₂ a l'atmosfera. Per tant, substituir parcialment aquest ciment per residus industrials permetrà tant desenvolupar conglomerants inorgànics més sostenibles, com valoritzar residus que, d'una altra manera, podrien ser simplement dipositats en abocador.

Per tot això, l'objectiu de la present tesi doctoral és investigar la viabilitat de valoritzar residus ceràmics de la indústria ceràmica o de construcció i de vidre procedent de LFC i LFL com a substituït parcial de CP en el desenvolupament de nous conglomerants més sostenibles. A més, s'analitzarà la possibilitat de reutilitzar els residus ceràmics per a substituir parcialment àrids naturals en el desenvolupament de formigó estructural. Aquest plantejament pretén tant reutilitzar aquests residus com material alternatiu en altres sectors productius, com contribuir a reduir l'ús d'àrids naturals habitualment utilitzats en la fabricació de formigó, i a minimitzar el consum energètic, de recursos naturals i dels gasos emesos a l'atmosfera associats amb la producció de ciment pòrtland.

Malgrat que l'ús de materials ceràmics com putzolanes ha sigut provat satisfactòriament amb anterioritat, el ventall de materials ceràmics és molt ampli, i la seva reactivitat i possibilitats de reutilització i valorització com a substituït parcial del ciment pòrtland depèn de diversos paràmetres, com els materials de partida, el procés de fabricació o la temperatura de cocció. Tant pel gran volum com per la diversitat de productes ceràmics existents, resulta de gran interès aprofundir sobre les seues possibilitats de reutilització com a putzolana. En el cas del vidre, s'espera que aquesta ruta alternativa de reutilització proposada facilite la correcta gestió d'un residu perillós que, pel seu contingut en mercuri, resulta difícilment reciclable.

En el primer dels treballs d'investigació desenvolupats en la present tesi doctoral es van reutilitzar tres tipus de residus ceràmics diferents, procedents de rajoles ceràmiques de revestiment (TCW, *tile ceramic waste*), rajoles buides de pasta roja (RCB, *red clay brick*) i peces de ceràmica sanitària (CSW, *ceramic sanitary-ware*) per tal de substituir parcialment àrid natural calcari en la producció de formigó estructural. Després d'adaptar la grandària de partícula per al seu ús com a àrid reciclat es va procedir a la seva caracterització, determinant la seva composició química, distribució granulomètrica, quantitat i qualitat de fins, resistència al desgast, forma de les partícules, densitats i absorció d'aigua. Es va dissenyar un formigó de referència HA-30/P/20, en el qual es va substituir fins a un 30% en pes de l'àrid natural calcari per cadascun dels àrids reciclats ceràmics, determinant tant la consistència del formigó fresc com la densitat i resistència a compressió desenvolupades després de 7 i 28 dies de curat a temperatura ambient. Els resultats van mostrar una variació poc significativa de la resistència a compressió del formigó en utilitzar àrids TCW o CSW, registrant-se un increment de resistència de fins a un 7% en el formigó preparat amb 20% de TCW (28 dies de curat), i una resistència similar o lleugerament inferior a la del

formigó tradicional en emprar residus CSW (pèrdua màxima del 5.8% per a una substitució del 30%). Malgrat que la major pèrdua de resistència es va observar en els formigons preparats amb RCB (reducció de fins a un 18.4% després de 7 dies de curat), aquest residu va generar el major guany amb el temps de curat la qual cosa va provocar que, després de 28 dies de curat, la resistència del formigó preparat amb un 30% d'aquest residu resultara únicament un 11% inferior a la presentada pel formigó de referència.

En les següents investigacions es van reutilitzar tant els residus ceràmics RCB, TCW i CSW, com el residu de VLF com a putzolana, en substitució parcial de ciment pòrtland. Després de reduir la seva grandària de partícula mitjançant trituració i molta, aquests residus van ser caracteritzats mitjançant microscòpia electrònica de rastreig per emissió de camp (MEBEC), fluorescència de raigs X (FRX) i difracció de raigs X (DRX), i cadascun d'ells va ser utilitzat per tal de substituir fins a un 50% en pes de ciment tipus CEM i 42.5 R. En el treball desenvolupat amb els residus ceràmics es va determinar la consistència i el temps d'enduriment en funció del tipus i quantitat de residu utilitzats, es va realitzar una anàlisi bàsica de sostenibilitat i es va avaluar l'activitat putzolànica dels residus mitjançant assajos de resistència a compressió (realitzats en morters curats a 20 °C fins a 365 dies) i anàlisi microestructural (termogravimetria, DRX i MEBEC, realitzats en pastes curades a 20°C durant 28 i 90 dies). Els resultats van mostrar com l'activitat putzolànica dels residus ceràmics RCB, TCW i CSW va millorar amb el temps de curat i tots els morters preparats substituint fins a un 25% en pes de CP per qualsevol d'aquests residus van complir amb les especificacions mecàniques establides per a altres materials putzolànics, com les cendres volants. Això obri la possibilitat de substituir parcialment el CP pel residu ceràmic més pròxim o amb major disponibilitat en un moment donat (entre els analitzats), la qual cosa reduiria les emissions de CO₂ i el cost econòmic associats al transport.

Finalment, els dos tipus de residus de vidre LFC i LFL utilitzats com a putzolana en la tercera investigació, processats de forma manual i mecànica en una planta de tractament de residus de làmpades, van mostrar una activitat putzolànica similar. En aquest cas les especificacions establides per a les cendres volants es van complir en substituir fins a un 35% de CP per qualsevol d'aquests dos residus proporcionant, després de 90 dies de enduriment a 20 °C, valors de resistència a la compressió similars o superiors als presentats per la mostra de referència (100% CP, 58.8 MPa). A més de contribuir a un menor consum de CP, els resultats obtinguts ofereixen una via alternativa de reutilització per a aquest residu perillós, que permetria el seu ús tal qual és subministrat per les plantes de tractament, sense necessitat de llavar-lo per a reduir el seu contingut inicial en mercuri.

Els resultats obtinguts en la present tesi doctoral mostren com és viable substituir àrids naturals per àrids reciclats procedents de RCB, TCW o CSW en la producció de formigó estructural. Així mateix, tant els residus ceràmics com els residus de vidre utilitzats en la present investigació són potencials candidats per a ser utilitzats com putzolanes, en substitució parcial de CP. Malgrat que les anàlisis realitzades han de completar-se amb estudis de durabilitat i de lixiviats (en el cas del VLF), els resultats obtinguts obrin una nova via de reutilització per a aquests residus, contribuint tant a desenvolupar materials de construcció més sostenibles, com a reduir l'impacte ambiental associat a la fabricació de CP i a minimitzar l'acumulació de residus en abocador.

ABSTRACT

The Spanish industry is a world leader in the manufacture of ceramic products, both for cladding tiles, whose production is mainly located in area of Castellón, and for sanitary-ware or masonry ceramic pieces. Although ceramic waste is inert, generated in the manufacturing, installation or removal processes, their accumulation in landfills has a significant visual and environmental impact, especially since they are non-biodegradable materials. Another waste generated in significant quantities is spent fluorescent lamps glass (SFLG) waste, compact fluorescent lamps (CFL) or Linear fluorescent lamps (LFL), which is classified as hazardous because of the mercury that diffuses through the glass during lamps operation, is generated in large quantities. On the other hand, the production of portland cement (PC), a binder mainly used in construction due to its low cost, excellent mechanical properties, and durability, requires a large amount of energy and natural resources (limestone and clay), and emits high CO₂ levels into the atmosphere. Therefore, partially replacing this cement with industrial waste will allow both the development of more sustainable inorganic binders and the valorisation of waste that might otherwise simply be landfilled.

For all these reasons, the objective of this doctoral thesis is to investigate the feasibility of reusing ceramic and spent fluorescent lamps glass waste as pozzolanic admixtures in the development of more sustainable binders. In addition, the possibility of reusing ceramic waste to partially replace natural aggregates in structural concrete production will be also analysed. These approaches aim both to reuse these waste materials as alternative sources in other productive sectors, and to contribute to reduce the use of natural aggregates commonly employed in the manufacture of concrete, and to minimize the consumption of energy, natural resources and gases emitted into the atmosphere associated with the production of portland cement.

Although the use of ceramic materials as pozzolans has been successfully proved in previous research, the range of ceramic materials is very wide, and their reactivity and possibilities of reuse and valorisation as a partial PC replacement depends on several parameters, such as the raw materials, the manufacturing process, or the sintering temperature. Due to the large volume and diversity of existing ceramic products, it is greatly interesting to further explore their reutilization possibilities as a pozzolanic admixture. In the case of glass, it is expected that this reusing alternative proposed facilitates the appropriate management of a hazardous waste that, due to its mercury content, is difficult to recycle.

In the first research developed in this doctoral thesis, three different ceramic waste types (obtained from tiles ceramic waste, TCW; red clay hollowed bricks, RCB; and ceramic sanitary-ware pieces, CSW), were used to partially replace natural limestone aggregates in the production of structural concrete. After adapting their particle size, they were characterized and the chemical composition, particle size distribution, quantity and quality of fines, wear resistance, particle shape, densities, and water absorption of all the aggregates was determined. A reference concrete HA-30/P/20 was designed, in which up to 30 wt.% of the natural limestone aggregates was replaced by each of the recycled aggregates. Test were performed to assess the consistency of the fresh concrete and the density and compressive strength developed after 7 and 28 curing days at room temperature. The results showed an insignificant variation in the concrete compressive strength when using TCW or CSW aggregates, with a strength gain of up to 7% for the 20 wt.% TCW (after 28 curing days) and similar or slightly lower strength values when using CSW waste (maximum strength loss of 5.8% in comparison with traditional concrete for a 30 wt.% substitution). Although the greatest strength loss was registered in the RCB

concretes (reduction of up to 18.4% after 7 curing days), this waste provided the greatest strength gain with the curing time which originated that, after 28 curing days, the strength of the 30 wt.% RCB concrete was only 11% lower than that presented by the reference sample.

In the following research works, both the ceramic waste materials RCB, TCW and CSW and the spent fluorescent lamps glass waste (SFLG) were used as pozzolans, partially replacing portland cement. After reducing their particle size by crushing and milling, these particles were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD), and each of them was used to replace up to 50 wt.% of PC type CEM I 42.5 R. In the work developed with RCB, TCW and CSW, variation of consistency and setting time depending on the type and amount of waste used were assessed. A basic sustainability analysis was performed and the pozzolanic activity of the different waste materials was evaluated by means of compressive strength tests (performed on mortars cured at 20 °C for up to 365 days) and microstructural analyses (thermogravimetry, XRD and FESEM, performed on pastes cured at 20 °C for 28 and 90 days). According to the obtained results, the pozzolanic activity of these ceramic waste materials improved with the curing time and all the mortars prepared replacing up to 25 wt.% PC for any of them met the mechanical specifications established for other pozzolanic materials, such as fly ashes. This opens the possibility of partially replacing PC with the closest or most available ceramic waste at a given time (among those analysed), which would reduce CO₂ emissions and the economic cost associated with transport.

Finally, the two types of SFLG waste used as pozzolanic admixtures in the third investigation, manually and mechanically processed in a lamp waste treatment plant, showed similar pozzolanic activity. In this case, the specifications established for fly ashes were met replacing up to 35% PC for any of these two types of glass waste, providing, after 90 curing days at 20 °C, compressive strength values similar to or higher than those presented by the reference sample (100% CP, 58.8 MPa). In addition to contributing to a lower consumption of PC, the obtained results offer an alternative reuse route for this hazardous waste, which would allow its use as supplied by the treatment plants, without the need to wash it to reduce its initial mercury content.

The results obtained in this doctoral thesis confirm the feasibility of replacing natural aggregates with recycled ones, obtained from RCB, TCW or CSW, in the production of structural concrete. Likewise, both the SFLG and ceramic waste materials used in the present research are potential candidates to be used as pozzolans, to partially replace PC. Although the analyses performed must be completed with durability and leachate studies (in the case of the SFLG), the obtained results offer a new alternative route to reuse these waste materials. That contributes both to the development of more sustainable construction materials, to reducing the environmental impact associated with the manufacture of PC and to minimizing the accumulation of waste in landfills.

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

a/c	Relación agua/cemento efectiva
a'/c	Relación agua/cemento total
ADL	Análisis por difracción láser
CP	Cemento portland
CSW	Ceramic sanitary-ware
DRX	Difracción de rayos X
EHE-08	Instrucción Española del Hormigón Estructural 2008
FESEM	Field emission scanning electron microscopy
FL	Fixed lime
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier Fourier transformed infrared spectroscopy
GR	Ganancia de resistencia
IAR	Índice de actividad resistente
ICP-MS	Espectrometría de masas atómica Atomic Mass Spectrometry
LFC	Lámpara fluorescente compacta
LFL	Lámpara fluorescente lineal
MAN	Vidrio procedente de LFC procesado de forma manual
MEBEC	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
MEC	Vidrio procedente de LFL procesado de forma mecánica
PC	Portland cement
RAEE	Restricción de Aparatos Eléctricos y Electrónicos
RCB	Red clay bricks
RCD	Residuos de construcción y demolición
SAI	Strength activity index
SFL	Spent fluorescent lamps
SFLG	Spent fluorescent lamps glass
SG	Strength gain
SI	Shape Index
TCW	Tile ceramic waste
TG	Termogravimetría / Thermogravimetry
TWL	Total weight loss
VLF	Vidrio obtenido de lámparas fluorescentes
w/c	Effective water to cement ratio
w'/c	Total water to cement ratio
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Métodos y normativa utilizados para caracterizar los áridos empleados.....	17
Tabla 1.2 Dosificación del hormigón a desarrollar.....	18
Tabla 1.3 Normativa referencia para la caracterización del hormigón.....	19
Tabla 2.1 Literature review on the use of recycled aggregates in concrete.....	35
Tabla 2.2 The test methods and standards used to characterise the natural and recycled aggregates.....	37
Tabla 2.3 Concrete mix proportions	39
Tabla 2.4 Chemical composition of the TCW, wt.%	40
Tabla 2.5 Grading curves of aggregates.....	42
Tabla 2.6 Physico-mechanical properties of natural and recycled aggregates.....	44
Tabla 2.7 . Particle shape index (SI) of natural and recycled aggregates.....	45
Tabla 2.8 Workability of fresh concrete.....	46
Tabla 2.9 Density and compressive strength of the hardened ceramic recycled aggregate concrete cured at 20°C for 7 and 28 days.....	46
Tabla 3.1 Process variables of the developed RCB, TCW and CSW PC blended samples.....	63
Tabla 3.2 Milling time and granulometric parameters of the ceramic milled powders.....	65
Tabla 3.3 Chemical composition of RCB, TCW and CSW ceramic wastes, wt.%	66
Tabla 3.4 Linear regression data for the compressive strength, SG and SAI of RCB, TCW and CSW PC blended mortars.....	72
Tabla 3.5 E-energy, e-CO ₂ , ES and CS of the ceramic waste/PC blended cements.....	77
Tabla 4.1 Variables of the process used to develop SFLG/PC blended samples.....	89
Tabla 4.2 Tests performed to characterise the developed SFLG/PC blended samples.....	90
Tabla 4.3 Granulometric parameters of the MAN and MEC SFLG waste milled for 8 h.....	91
Tabla 4.4 Chemical composition of the SFLG waste, MAN and MEC, wt.%	91
Tabla 4.5 Linear regression data for the compressive strength, SG and SAI of the MAN and MEC SFLG/PC blended mortars.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Amasadas y caracterización del hormigón con áridos reciclados	18
Fig. 1.2 Objetivos y estructura de la investigación desarrollada.....	22
Fig. 2.1 The ceramic waste used as a recycled aggregate. Coarse fraction: a) tile ceramic waste, TCW; b) red clay brick, RCB; c) ceramic sanitaryware, CSW	37
Fig. 2.2 Grading curves of aggregates	41
Fig. 2.3 Grading curves of the composition of aggregates: a) general view; b) magnification of the 2.00–31.50 mm area.....	42
Fig. 2.4 Compressive strength of the concrete prepared with 14–30 wt% of ceramic waste (TCW, RCB and CSW) as recycled aggregates, cured at 20 °C for 7 and 28 days.	47
Fig. 2.5 Relative strength compared with the RC of the mixes that contained 14–30 wt% of the ceramic waste (TCW, RCB and CSW) as recycled aggregates, cured at 20 °C for 7 and 28 days	48
Fig. 2.6 The SG of the concrete prepared with ceramic waste compared with the RC	52
Fig. 3.1 The original RCB, TCW and CSW ceramic waste materials.....	62
Fig. 3.2 X-ray diffractogram of the ceramic waste materials. Q: Quartz (SiO ₂); M: Mullite (Al ₆ Si ₂ O ₁₃); A: Albite (NaAlSi ₃ O ₈); m: Microcline (KAlSi ₃ O ₈); D: Diopside (CaMg(SiO ₃) ₂); R: Rankinite (2SiO ₂ ·3CaO).	67
Fig. 3.3 Field emission scanning electron microscope images of the milled RCB, TCW and CSW particles.....	67
Fig. 3.4 Consistency of the blended RCB, TCW and CSW PC pastes.	68
Fig. 3.5 Setting time of the blended RCB, TCW and CSW PC pastes.	69
Fig. 3.6 Compressive strength of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C from 3 to 365 days.	70
Fig. 3.7 Strength activity index of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C from 3 to 365 days.....	71
Fig. 3.8 Strength gain of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C from 3 to 365 days.....	71
Fig. 3.9 DTG curves of the pastes prepared with 0 and 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 and 90 days.	73
Fig. 3.10 Percentage of fixed Ca(OH) ₂ determined for the ceramic waste/PC blended pastes prepared with 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 and 90 days.	74
Fig. 3.11 X-ray diffractograms of the pastes prepared with 0 and 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 and 90 days. Q, quartz (SiO ₂); E, ettringite (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O); P, portlandite (Ca(OH) ₂); R, larnite (β-Ca ₂ SiO ₄); C, calcite (CaCO ₃); B, carboa	75
Fig. 3.12 FESEM images of the reference paste and those prepared with 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 days. E: Ettringite; P: Portlandite; CSH: Calcium silicate hydrate; CASH: Calcium aluminosilicate hydrate; Q: Quartz; TCW: Tile ceramic waste; CSW:.....	76

Fig. 4.1 Experimental process followed to assess the pozzolanic activity of the SFLG waste, manually and mechanically processed.	88
Fig. 4.2 The original spent fluorescent lamps: a) Manually processed; b) Mechanically processed.	88
Fig. 4.3 X-ray diffractogram of the SFLG waste types MAN and MEC. V, vaterite (CaCO ₃); T, hydrotalcite (Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4(H ₂ O)); N, natron (Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O).	92
Fig. 4.4 Scanning electron microscope images of the milled SFLG waste: a) MAN; b) MEC.	92
Fig. 4.5 Setting time of the SFLG/PC blended pastes with the MAN and MEC glass waste.	93
Fig. 4.6 Compressive strength of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC, cured from 3 to 365 days at 20°C.	94
Fig. 4.7 Strength gain of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC, cured from 3 to 365 days at 20°C.	95
Fig. 4.8 Strength activity index of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC, cured from 3 to 365 days at 20°C.	95
Fig. 4.9 DTG curves of 0 to 50 wt.% MAN glass waste pastes, cured at 20°C from 28 to 365 d.	99
Fig. 4.10 DTG curves of 0 to 50 wt.% MEC glass waste pastes, cured at 20°C from 28 to 365 d.	99
Fig. 4.11 Percentage of fixed Ca(OH) ₂ in pastes containing 0 to 50 wt.% SFLG waste, cured at 20°C from 28 to 365 days: a) Manual; b) Mechanical.	100
Fig. 4.12 XRD patterns of the SFLG waste and the blended pastes prepared with 0 to 50 wt.% MAN glass, cured at 20°C from 28 to 365 days. P, portlandite (Ca(OH) ₂); E, ettringite (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O); L, larnite (β-Ca ₂ SiO ₄); C, calcite (CaCO ₃); B, carboaluminate (Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ CO ₂ ·24H ₂ O); N, natron (Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O); M, monosulfoaluminate (3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O); V, vaterite (CaCO ₃); T, hydrotalcite (Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4(H ₂ O)).	102
Fig. 4.13 XRD patterns of the SFLG waste and the blended pastes prepared with 0 to 50 wt.% MEC glass, cured at 20°C from 28 to 365 days. P, portlandite (Ca(OH) ₂); E, ettringite (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O); L, larnite (β-Ca ₂ SiO ₄); C, calcite (CaCO ₃); B, carboaluminate (Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ CO ₂ ·24H ₂ O); N, natron (Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O); M, monosulfoaluminate (3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O); V, vaterite (CaCO ₃); T, hydrotalcite (Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ ·4(H ₂ O)).	102
Fig. 4.14 Scanning electron microscope images of the reference paste and those prepared with 25 wt.% and 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC glass, cured at 20°C for 28 d. E: Ettringite; CSH: Calcium silicate hydrate; P: Portlandite and G: SFLG waste.	103
Fig. 5.1 Variación de la trabajabilidad en función del porcentaje de sustitución de cada uno de los residuos.	115
Fig. 5.2 Variación de la densidad del hormigón endurecido en función del porcentaje de sustitución de cada uno de los residuos.	116

TRABAJOS PUBLICADOS RELACIONADOS CON LA TESIS

Además de las publicaciones incluidas en la presente tesis doctoral, se han realizado las siguientes comunicaciones en congresos, relacionadas con el tema objeto de la presente investigación:

- *Autores:* P. Debuena-Pradillas, A. E. Tomás-Catalán, L. Reig-Cerdà, A.M. Pitarch-Roig, J. J. Palencia-Guillén.
Título: Una alternativa sostenible para los residuos procedentes de baldosas cerámicas.
Congreso: XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico (*XIV World congress on ceramic tile quality, QUALICER'16*).
Organiza: Cámara de comercio de Castellón - Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales.
Edita: Secretaría del Congreso, ISBN-13: 978-84-95931-26-9, USB, <https://www.qualicer.org/recopilatorio/>.
Lugar y Fecha: Castellón de la Plana, España. 8 – 9 de Febrero de 2016.
Periodicidad y tipo de comunicación: bienal, ponencia.
- *Autores:* A.M. Pitarch-Roig, A. E. Tomás-Catalán, M.D. Casabona-Gazol, L. Reig-Cerdà.
Título: Reutilización de residuos cerámicos como árido reciclado en morteros de cemento.
Congreso: XV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico (*XV World congress on ceramic tile quality, QUALICER'18*).
Organiza: Cámara de comercio de Castellón - Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales.
Edita: Secretaría del Congreso, ISBN-13: 978-84-95931-39-9, USB,, <https://www.qualicer.org/recopilatorio/>.
Lugar y Fecha: Castellón de la Plana, España. 12 – 13 de Febrero de 2018.
Periodicidad y tipo de comunicación: bienal, ponencia.
- *Autores:* A. E. Tomás-Catalán, A. Pitarch-Roig, G. Forcada-Balaguer, L. Reig-Cerdà.
Título: Valorización de residuos cerámicos mediante su uso como puzolana en morteros de cemento portland.
Congreso: XVI Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico (*XVI World congress on ceramic tile quality, QUALICER'20*).
Organiza: Cámara de comercio de Castellón - Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales.
Edita: Secretaría del Congreso, ISBN: 978-84-95931-40-5, USB, <https://www.qualicer.org/recopilatorio/>.
Lugar y Fecha: Castellón de la Plana, España. 10 – 11 de Febrero de 2020.
Periodicidad y tipo de comunicación: bienal, ponencia.
- *Autores:* A. Beltrán, J. Corrales, R. Domínguez, A. Gimeno, V. Lázaro, J. Mira, A. Pitarch, L. Reig, L. Vilalta.
Título: Proyecto CERBUILD: sistemas cerámicos para la construcción industrializada.
Congreso: XVII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico (*XVII World congress on ceramic tile quality, QUALICER'22*).
Organiza: Cámara de comercio de Castellón - Colegio Oficial de Ingenieros Superiores Industriales.
<https://www.qualicer.org/recopilatorio/>
Lugar y Fecha: Castellón de la Plana, España. Febrero de 2022.
Periodicidad y tipo de comunicación: bienal.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	V
RESUMEN	VII
RESUM	IX
ABSTRACT	XI
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	XIII
ÍNDICE DE TABLAS	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
TRABAJOS PUBLICADOS RELACIONADOS CON LA TESIS	XIX
ÍNDICE	XXI
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA EN LA EDIFICACIÓN	3
1.2. EL CEMENTO PORTLAND: CARACTERÍSTICAS Y PROBLEMÁTICA	5
1.3. USO DE RESIDUOS EN EL DESARROLLO DE HORMIGÓN Y MATERIALES CONGLOMERANTES SOSTENIBLES	6
1.4. LOS RESIDUOS CERÁMICOS	7
1.5. EL VIDRIO PROCEDENTE DE LÁMPARAS MERCURIALES: GESTIÓN, TRATAMIENTO Y VALORIZACIÓN	8
1.6. USO DE LOS RESIDUOS CERÁMICOS Y DE VIDRIO COMO PUZOLANA	11
1.7. USO DE LOS RESIDUOS CERÁMICOS COMO SUSTITUTO DEL ÁRIDO NATURAL	13
1.8. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	14
1.9. METODOLOGÍA	15
1.10. MEDIOS MATERIALES, INFRAESTRUCTURAS Y EQUIPAMIENTOS DISPONIBLES	21
1.11. ESTRUCTURA DE LA TESIS	21
1.12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
2. EFFECT OF TILES, BRICKS AND CERAMIC SANITARY-WARE RECYCLED AGGREGATES ON STRUCTURAL CONCRETE PROPERTIES	31
2.1. INTRODUCTION	33
2.2. MATERIAL AND METHODS	36
2.2.1. <i>Materials used</i>	36
2.2.2. <i>Characterisation of aggregates</i>	37
2.2.3. <i>Composition of concrete mixes</i>	38
2.2.4. <i>Preparation and characterisation of concrete</i>	39
2.3. RESULTS AND DISCUSSION	39
2.3.1. <i>Aggregate properties</i>	39
2.3.1.1. Chemical composition of ceramic aggregates	39
2.3.1.2. Particle size distribution of aggregates	40
2.3.1.3. Particle size distribution of the combined aggregates	42
2.3.1.4. Physico-mechanical properties of aggregates	42
2.3.2. <i>Workability of fresh concrete</i>	45
2.3.3. <i>Density and compressive strength of hardened concrete</i>	46
2.4. CONCLUSIONS	52
2.5. REFERENCES	53

3. POZZOLANIC ACTIVITY OF TILES, BRICKS AND CERAMIC SANITARY-WARE IN ECO-FRIENDLY PORTLAND BLENDED CEMENTS	57
3.1. INTRODUCTION	60
3.2. MATERIALS AND METHODS	62
3.2.1. <i>Materials</i>	62
3.2.2. <i>Ceramic waste preparation and characterisation</i>	62
3.2.3. <i>Mortar sample preparation</i>	63
3.2.4. <i>Fresh behaviour and mechanical properties of the ceramic waste/PC blended binders</i>	63
3.2.5. <i>Microstructural characterisation of the ceramic waste/PC blended binders</i>	64
3.2.6. <i>Sustainability analysis</i>	64
3.3. RESULTS AND DISCUSSION	65
3.3.1. <i>Ceramic waste material characterisation</i>	65
3.3.2. <i>Consistency</i>	67
3.3.3. <i>Setting time</i>	68
3.3.4. <i>Compressive strength of pozzolanic mortars</i>	69
3.3.5. <i>Microstructural evolution of the ceramic waste/PC blended binders</i>	73
3.3.6. <i>Sustainability analysis</i>	76
3.4. CONCLUSIONS	78
3.5. CREDIT AUTHORSHIP CONTRIBUTION STATEMENT	78
3.6. DECLARATION OF COMPETING INTEREST	79
3.7. ACKNOWLEDGEMENTS	79
3.8. REFERENCES	79
4. REUTILISATION OF HAZARDOUS SPENT FLUORESCENT LAMPS GLASS WASTE AS SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIAL	83
4.1. INTRODUCTION	85
4.2. EXPERIMENTAL	87
4.2.1. <i>Experimental flow chart</i>	87
4.2.2. <i>Materials</i>	88
4.2.3. <i>Spent fluorescent lamps glass waste preparation and characterisation</i>	89
4.2.4. <i>Sample preparation</i>	89
4.2.5. <i>Pastes and mortars characterisation</i>	89
4.3. RESULTS AND DISCUSSION	90
4.3.1. <i>Characteristics of the spent fluorescent lamps glass waste</i>	90
4.3.2. <i>Setting time of the SFLG/PC blended pastes</i>	93
4.3.3. <i>Compressive strength of the SFLG/PC blended mortars</i>	94
4.3.4. <i>Thermogravimetric analyses</i>	98
4.3.5. <i>X-ray diffraction (XRD) studies</i>	100
4.3.6. <i>Scanning electron microscopy</i>	103
4.4. CONCLUSIONS	103
4.5. ACKNOWLEDGEMENTS	104
4.6. FUNDING SOURCES	104
4.7. REFERENCES	104

5. DISCUSIÓN	109
5.1. REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS CERÁMICOS COMO ÁRIDO RECICLADO	111
5.1.1. <i>Propiedades químicas de los áridos</i>	111
5.1.2. <i>Tamaño de partícula y calidad de los áridos</i>	111
5.1.3. <i>Propiedades físico-mecánicas de los áridos</i>	113
5.1.4. <i>Trabajabilidad del hormigón fresco</i>	115
5.1.5. <i>Densidad del hormigón endurecido</i>	116
5.1.6. <i>Resistencia a compresión del hormigón desarrollado</i>	117
5.2. REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS CERÁMICOS COMO PUZOLANA	121
5.2.1. <i>Propiedades de los residuos cerámicos</i>	121
5.2.2. <i>Consistencia de las pastas</i>	122
5.2.3. <i>Tiempo de fraguado</i>	122
5.2.4. <i>Resistencia a compresión de los morteros residuo cerámico/PC</i>	123
5.2.5. <i>Evolución microestructural de los conglomerantes residuo cerámico/CP desarrollados</i>	124
5.2.6. <i>Análisis básico de sostenibilidad</i>	125
5.3. REUTILIZACIÓN DE RESIDUOS PROCEDENTES DE LÁMPARAS DE MERCURIO COMO PUZOLANA	126
5.3.1. <i>Propiedades de los residuos de vidrio procedente de lámparas fluorescentes compactas</i>	126
5.3.2. <i>Tiempo de fraguado de las pastas VLF/CP</i>	128
5.3.3. <i>Resistencia a la compresión de los morteros VLF/CP</i>	128
5.3.4. <i>Análisis termogravimétricos</i>	130
5.3.5. <i>Difracción de rayos X</i>	131
5.3.6. <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	132
5.4. REFERENCIAS	132
6. CONCLUSIONES	137
6.1. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS	139
6.2. CUMPLIMIENTO DE LOS OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN INICIALMENTE PROPUESTOS	141
6.3. AVANCES SOBRE EL CONOCIMIENTO ACTUAL QUE IMPLICA LA INVESTIGACIÓN DESARROLLADA	144
6.4. LIMITACIONES DE LA INVESTIGACIÓN	145
6.5. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN	145
6.5.1. <i>Relacionadas con el uso de residuos cerámicos como árido reciclado en hormigón</i>	145
6.5.2. <i>Relacionadas con el uso de residuos cerámicos como puzolana</i>	146
6.5.3. <i>Relacionadas con el uso de residuos de vidrio procedente de lámparas de mercurio como puzolana</i>	146
6.5.4. <i>Generales para los resultados de investigación obtenidos</i>	146
APÉNDICE	147
AUTORIZACIÓN DE LOS COAUTORES/AS DE LOS ARTÍCULOS INCLUIDOS EN ESTA TESIS DOCTORAL	147



1

Introducción

1.1. La transición ecológica en la edificación

El Acuerdo de París de 2015, el desarrollo de sus reglas en Katowice y la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible marcan el inicio de una agenda global hacia el desarrollo sostenible, que conlleva la transformación del modelo económico y de un nuevo contrato social de prosperidad inclusiva dentro de los límites del planeta. Ambos acuerdos ponen de manifiesto que el profundo cambio necesario en los patrones de crecimiento y desarrollo solo puede realizarse de manera global, concertada y en un marco multilateral que sienta las bases de un camino compartido a la descarbonización, una agenda que exige una nueva gobernanza para su éxito, en la que han de involucrarse Administraciones Públicas y sociedad civil.

La normativa europea alineada con diversos acuerdos internacionales tales como los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) fomenta e impulsa a la industria hacia una economía verde y circular en la que se fijan diversas metas para 2030 tales como “lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales”, o “reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización”. En este sentido conceptos como la “reutilización” y la “economía circular” son clave para alcanzar un futuro con menos emisiones y sin residuos.

Esta transición a una economía circular es un proceso complejo que requiere una amplia participación de múltiples niveles y la investigación aplicada para hacer posible el cumplimiento de las metas marcadas. El Plan de Acción de economía circular de la Unión Europea (UE 2020b) establece como iniciativas transversales la *“La circularidad como requisito previo de la neutralidad climática”*, *“Una política económica adecuada”* y el *“Impulso de la transición mediante la investigación, la innovación y la digitalización”*.

Este mismo documento indica que el entorno construido tiene repercusiones en muchos sectores económicos y que exige grandes cantidades de recursos absorbiendo alrededor del 50% de los materiales extraídos y generando más del 35% de los residuos generados en la UE según datos de Eurostat de 2016. Estima que las emisiones de GEI resultantes del proceso de extracción de materiales, fabricación de productos de construcción, construcción y renovación de edificios oscilan entre el 5 % y el 12 % de las emisiones nacionales totales de GEI, y que una mayor eficiencia de los materiales podría suponer un ahorro del 80 % de esas emisiones (IRP UN 2020).

En este Plan de Acción de la UE se indica que para aprovechar las posibilidades de aumentar la eficiencia de los materiales, la Comisión adoptará una nueva estrategia de carácter integral para un entorno construido sostenible en la que entre otros aspectos se velará por la eficiencia en el uso de los recursos y la gestión de los residuos de construcción y demolición, y se revisará el Reglamento de productos de construcción para abordar las prestaciones de los productos de construcción en materia de sostenibilidad, con la posibilidad de introducir requisitos sobre el contenido reciclado para determinados productos de construcción, teniendo en cuenta su seguridad y funcionalidad, y promoverá medidas para mejorar la durabilidad y adaptabilidad de los edificios en consonancia con los principios de la economía circular aplicables al diseño de edificios (UE 2020a).

La Comunicación de la Unión Europea relativa al Pacto Verde Europeo («The European Green Deal»), de diciembre de 2019 (UE 2019), establece una nueva estrategia de crecimiento que persigue transformar la Unión Europea en una sociedad justa y próspera, con una economía moderna, eficiente en el uso de sus recursos y competitiva, y con la finalidad de hacer de la Unión Europea el primer continente neutro climáticamente en el

año 2050. Para convertir este compromiso político en una obligación jurídica que dé certidumbre a los sectores empresarial, laboral, inversor y consumidor, la Comisión ha propuesto una «Ley del Clima» europea. Esta propuesta establece el marco institucional para lograr la neutralidad climática de la UE, recoge el objetivo de neutralidad climática para 2050 en la legislación, refuerza el marco de adaptación y establece un proceso de transparencia y rendición de cuentas en línea con los ciclos de revisión del Acuerdo de París.

En España, la Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética, marca como objetivos el cumplimiento del *Acuerdo de París de 12 de diciembre de 2015; facilitar la descarbonización de la economía española, su transición a un modelo circular de modo que se garantice el uso racional y solidario de los recursos; y promover la adaptación a los impactos del cambio climático y la implantación de un modelo de desarrollo sostenible que genere empleo decente y contribuya a la reducción de las desigualdades.*

Esta ley contiene los elementos reguladores del primer PNIEC (Planes Nacionales Integrados de Energía y Clima), así como de los sucesivos que vayan a presentarse a la Comisión Europea. Estos planes están dirigidos a asegurar el logro de los objetivos generales y específicos de la Unión. En este sentido el título I de la ley recoge *los objetivos mínimos nacionales de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, energías renovables y eficiencia energética de la economía española para los años 2030 y 2050, y las emisiones del conjunto de la economía española en el año 2030 deberán reducirse en, al menos, un 23 % respecto al año 1990 y se deberá alcanzar la neutralidad climática a más tardar en el año 2050.*

El 25 de mayo de 2021 el Gobierno de España aprueba el I Plan de Acción de Economía Circular (MITECO 2021) en el que se establecen 8 ejes de actuación: producción, consumo, gestión de residuos, materias primas secundarias y reutilización del agua, sensibilización y participación, investigación, innovación y competitividad, y empleo y formación. En el eje de *“Materias primas secundarias”* marca el objetivo *“garantizar la protección del medio ambiente y la salud humana reduciendo el uso de recursos naturales no renovables y reincorporando en el ciclo de producción los materiales contenidos en los residuos como materias primas secundarias”*.

La Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular, entre otros, establece el objetivo que como mínimo el 70% en peso de los residuos de construcción y demolición producidos, no peligrosos, sean destinados a la preparación para la reutilización, el reciclado y otra valorización de materiales, incluidas las operaciones de relleno, con exclusión de los materiales en estado natural definidos en la categoría 17 05 04 de la lista de residuos.

Por último, en el ámbito de la Comunitat Valenciana en 2022 se han aprobado la Ley 5/2022, de 29 de noviembre, de la Generalitat, de residuos y suelos contaminados para el fomento de la economía circular en la Comunitat Valenciana, y la Ley 6/2022, de 5 de diciembre, de la Generalitat, del cambio climático y la transición ecológica de la Comunitat Valenciana, ambas alineadas con los objetivos ya definidos por la Unión Europea y el Gobierno de España.

Esta ley, entre otros, se considera la reducción de residuos como eje clave en el modelo productivo y la contribución de las políticas públicas y de las acciones en el ámbito económico a la reducción de los impactos en el medio natural, el hábitat y el conjunto de ecosistemas.

Así mismo en el artículo 70.1.b indica que se debe “*promover la sustitución de materias primas por subproductos o materias primas secundarias procedentes de la valorización de residuos favoreciendo la economía circular.*”

En este mismo artículo insta a la Conselleria competente para que elabore la planificación en materia de residuos en consonancia con los objetivos de la ley y de la normativa europea, y regula que la legislación y planificación que se apruebe en la Comunitat Valenciana en esta materia tendrá como objetivos fundamentales:

- a) Reducir la generación de residuos
- b) Promover la aplicación de usos de materiales recuperados.
- c) Limitar al máximo la deposición de residuos en vertedero.

1.2. El cemento portland: características y problemática

El sector de la construcción demanda gran volumen de materias primas no renovables. Concretamente, el cemento portland es el conglomerante más habitualmente utilizado en construcción, lo que se debe fundamentalmente a su coste económico relativamente bajo y sus excelentes propiedades mecánicas y de durabilidad. Este cemento es producido mediante la calcinación de mezclas de caliza y arcilla en hornos rotatorios ligeramente inclinados. La temperatura aumenta a lo largo del cilindro hasta llegar a unos 1450°C, lo que origina la descomposición de los materiales de partida y la formación de nuevos compuestos. En la zona de menor temperatura, el carbonato de calcio o piedra caliza se disocia dando lugar a óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO₂), mientras que en la zona de alta temperatura el CaO reacciona con los silicatos para formar el clinker, compuesto por los silicatos de calcio (C₂S y C₃S) y una pequeña cantidad de aluminato tricálcico (C₃A) y ferroaluminato tetracálcico (C₄AF). El silicato tricálcico es el componente que aporta mayor resistencia a cortas edades de curado, el silicato bicálcico se hidrata más lentamente, el aluminato tricálcico desprende un alto calor durante su hidratación, y el ferroaluminato tetracálcico genera compuestos similares a los obtenidos mediante la hidratación del C₃A. Con el objetivo de regular el fraguado del cemento, se agrega aproximadamente un 2 % de yeso.

Durante la fabricación del cemento portland se emite una cantidad elevada de CO₂ a la atmósfera, lo que es debido fundamentalmente al proceso de descarbonatación de la calcita (CaCO₃ → CaO + CO₂) y las energías requeridas para llevar a cabo el proceso de clinkerización y la molienda del clínker. De este modo, puede decirse que el 90% de las emisiones de CO₂ originadas en la fabricación de cemento portland son asociadas con la transformación del CaCO₃, siendo entorno a un 48 % debidas a su transformación química y alrededor el 42% a la energía necesaria para alcanzar la temperatura de clinkerización. Por tanto, su producción requiere una gran cantidad de energía (≈ 850 kcal por kg de clínker), además de emitir grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera (≈ 930 kg / tonelada producida) y consumir materias primas naturales (arcilla y piedra caliza) (Meyer, 2009). Se estima que la industria cementera es responsable de emitir cerca de 2 millones de toneladas de CO₂ por año, que es 6.7% de las emisiones totales de CO₂ del Planeta (Meyer, 2009). Por este motivo, la incorporación de residuos industriales o de la construcción como materia prima en la elaboración de cementos, morteros y hormigones tiene un impacto positivo sobre el medio ambiente reduciendo la cantidad de cemento utilizado y la cantidad de residuos depositados en vertedero.

1.3. Uso de residuos en el desarrollo de hormigón y materiales conglomerantes sostenibles

La industria del cemento, junto a la comunidad científica, ha llevado a cabo diversos estudios con el objeto de reducir el impacto ambiental asociado a la fabricación del cemento portland y hormigón, tratando de desarrollar materiales conglomerantes más sostenibles y, al mismo tiempo, revalorizar y reutilizar residuos de otras industrias. Así, existen estudios en los que se han utilizado fundentes para reducir la temperatura de clinkerización u otros en los que se han utilizado fuentes de energía alternativas en la producción del cemento. Autores como Puertas y col. (2008, 2010) han explorado el uso de residuos industriales y subproductos como materia prima para la producción de clínker de cemento portland, mientras que otros investigadores han analizado el uso de subproductos industriales como sustituto parcial de cemento portland (Pereira de Oliveira y col., 2012; Pacheco-Torgal y Jalali 2010), o de árido reciclado en sustitución de los agregados naturales utilizados en la fabricación de hormigón (Xiao y col., 2013; Alves y col., 2014). Asimismo, se han desarrollado cementos alternativos, como los cementos de sulfoaluminato de calcio (Ioannou, 2014, 2015) o los obtenidos por activación alcalina de residuos industriales (Reig y col. 2013a, 2013b, 2014; Shi y col. 2011; Van Deventer y col., 2007). En el proceso de activación alcalina un material de naturaleza silicoaluminosa es disuelto por una disolución altamente alcalina para formar un nuevo compuesto mineral. Tal como indican Shi y col. (2011), estos conglomerantes presentan propiedades mecánicas similares al cemento portland, con un menor coste, excelente durabilidad, bajo consumo energético y reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero asociados a la producción de cemento portland. Estudios previos realizados por Reig y col. (2013, 2014, 2014b) probaron la viabilidad de activar alcalinamente materiales obtenidos tras la trituración y molienda de ladrillos huecos de pasta roja, baldosas de gres porcelánico o piezas de cerámica sanitaria, utilizando para ello disoluciones activadoras de NaOH y silicato sódico. De igual modo, dicha viabilidad también ha sido confirmada en residuos de vidrio, como el producido a partir de residuos peligrosos procedentes del control de contaminación del aire (Kourti y col., 2010), o procedente de lámparas fluorescentes compactas (Novais y col., 2016).

En definitiva, diferentes subproductos industriales como el humo de sílice, cenizas volantes, materiales cerámicos, vidrio, etc., han sido incorporados en la producción de conglomerantes, morteros y hormigones (Frías y col., 2011; Lavat y col., 2009; Pereira de Oliveira y col., 2012; Payá y col., 2002). Tal como explican Frías y col. (2012) y Payá y col. (1999), la incorporación de subproductos industriales en matrices de cemento implica beneficios ambientales, económicos y tecnológicos, ya que:

- minimiza el vertido de residuos en vertedero y reduce el consumo de recursos naturales, lo que implica un ahorro energético, una reducción de emisiones de CO₂;
- permite reducir costes, al sustituir los materiales conglomerantes por otros residuales;
- mejora algunas propiedades de morteros y hormigones.

Entre las opciones descritas, la presente tesis doctoral se centrará en la reutilización de residuos como sustituto parcial de cemento portland (con posible actividad puzolana), y como sustituto de árido natural en la fabricación de hormigón. Ambas opciones se describirán con más detalle en los apartados siguientes. No obstante, cabe indicar que la utilización de materias primas no tradicionales puede dar lugar a inconvenientes inesperados, como baja resistencia inicial, tiempos de fraguado más largos, o un retraso de la hidratación del cemento debido a una reactividad relativamente baja, por lo que resulta necesaria su investigación previa.

1.4. Los residuos cerámicos

En los últimos años, la preocupación por el medio ambiente ha aumentado progresivamente, y la industria de la construcción es un sector que requiere especial atención, dado el gran volumen de residuos generados. Según datos proporcionados por la Asociación Española de Reciclaje de Residuos de Construcción y Demolición (RCDA, 2020), en el periodo entre 2012 y 2020 el promedio de residuos de construcción y demolición producidos en España ha sido de 22.5 millones de toneladas, lo que implica aproximadamente 0.482 toneladas por habitante y año, en 2019 el 80% acceden a instalaciones de gestores autorizados, de los cuales el 57% son valorizados, mientras que el 19% se deposita en vertedero y un 4% se encuentra acopiado, quedando un 20% de la producción de forma incontrolada. Por lo tanto, el porcentaje de residuos valorizados se encuentra entre el 57% y el 61%, por debajo del objetivo de la Directiva Europea de Residuos, de la Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular y del Programa Marco de Residuos PEMAR, para 2020 que era del 70%.

Según datos publicados por el Ministerio de Fomento del Gobierno de España (CEDEX, 2014) y por la Comunidad de Madrid en el Plan Regional de Residuos de Construcción y Demolición 2006-2016 (Comunidad Madrid 2006), las principales fracciones de los residuos de construcción y demolición son los cerámicos con aproximadamente el 54%, el hormigón con un 12% y los pétreos con un 5%. Pese a que la mayor parte de estos residuos de RCDs son de carácter inorgánico, únicamente entorno al 17% se recicla, y el 83% restante era simplemente depositado en vertedero.

No obstante, los residuos cerámicos no son únicamente generados durante la construcción, sino que también son producidos por la industria cerámica. Según datos aportados por la Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida (HYSPALIT 2020), la producción nacional de cerámica estructural (ladrillos, tejas, ...) alcanzó un máximo de casi 30 millones de toneladas en 2006, cantidad que disminuyó progresivamente, debido a la crisis del sector, hasta los 6.3 millones de toneladas registradas en 2021. Según CEDEX, (2014), se estima que entre el 5 y el 10% de los ladrillos fabricados en modernas fábricas son rechazados debido a la no conformidad con las especificaciones normativas, sin embargo, gran parte de estos residuos son reintroducidos en el proceso de fabricación o en otros procesos industriales.

Según datos publicados por Baraldi (2020) la producción mundial de baldosas cerámicas ha incrementado en los últimos años para subir de los 8,581 millones de m² producidos en 2009 a los 12,673 millones de m² fabricados en 2019. España actualmente es el mayor productor de revestimientos cerámicos de la Unión Europea, y el quinto mundial con una producción de 510 millones de m², lo que supone el 4% de la producción mundial. Fue el segundo país exportador del mundo con 415 millones de m² lo que supone un 81.4% de la producción nacional. Según datos facilitados por la Asociación Española de la Cerámica y el Pavimento Fabricantes (ASCER 2021), la producción española de baldosas cerámicas alcanzó los 587 millones de m² en 2021 con 137 empresas registradas relacionadas con la producción de baldosas cerámicas y de productos intermedios (piezas especiales, producción de polvo de cerámica por atomización, etc.), de las cuales aproximadamente el 80% de las empresas y el 94% de la producción se concentra en la provincia de Castellón.

Sin duda, estos procesos generan una cantidad importante de residuos durante el proceso de fabricación, sin embargo, el propio proceso es capaz de integrar gran parte de estos residuos en el propio proceso de fabricación. Según el Análisis medioambiental y circular de las baldosas realizado por ASCER (2022) se estima que en el sector se consigue reutilizar el 100% de los residuos de arcilla antes de ser cocida y se está realizando un

esfuerzo por recuperar gran parte del tiesto cocido. En este sentido existen diferentes trabajos de investigación sobre las posibilidades de obtener productos cerámicos con elevados porcentajes de materia prima reciclada (Zaneti 2021; Rambaldi 2021).

De igual modo, tal como indican Medina y col. (2011), la producción española de cerámica sanitaria fue líder mundial en el año 2008, con más de 7 millones de piezas producidas. Productos de cerámica sanitaria como lavabos, sanitarios, retretes, bidés o baños son rechazados durante el proceso de producción, debido principalmente a la rotura, formas deformadas o defectos menores originados durante el proceso de cocción y que afectan a las propiedades del producto final. Estos residuos cerámicos no biodegradables generados en el proceso de fabricación pueden ser fácilmente separados y reutilizados en otros procesos.

En definitiva, la industria española produce un gran volumen de productos cerámicos, tanto de tipo estructural, como de revestimiento o de cerámica sanitaria. De igual forma, la industria del cemento y hormigón apuestan por la sostenibilidad, tratando de desarrollar productos que consuman menos recursos naturales y energía al tiempo que minimizan la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera. En la presente tesis doctoral se analizará la posibilidad de revalorizar residuos cerámicos de construcción, una gran parte de los cuales son producidos en la provincia de Castellón, en la fabricación de materiales conglomerantes más sostenibles y como sustituto parcial de áridos naturales en la fabricación de hormigón.

1.5. El vidrio procedente de lámparas mercuriales: gestión, tratamiento y valorización

Tradicionalmente, los sistemas de iluminación más eficientes consistían en la tecnología de descarga, sin embargo, la irrupción de la tecnología LED y la crisis energética han provocado la sustitución de estos sistemas por sistemas con lámparas LED tanto en espacios interiores como exteriores.

La tecnología de descarga se basa en el fenómeno de fluorescencia, motivo por el cual a este tipo de luminaria se le conoce comúnmente como lámparas fluorescentes. Para que este fenómeno se dé es necesario que en el interior de la lámpara se introduzca mercurio líquido y polvo fluorescente, por lo que estas lámparas son también conocidas como mercuriales. El contacto directo del vidrio con el polvo fluorescente y con el mercurio originan que, al final de la vida útil de la lámpara, tanto el polvo como el vidrio estén contaminados por este metal pesado, convirtiéndose en residuos peligrosos.

En la actualidad, la gestión de residuos de lámparas mercuriales está regulada por la Directiva 2012/19/UE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (UE, 2012). Esta directiva está traspuesta al marco jurídico español mediante el R.D. 110/2015, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), modificado por el R.D. 27/2021, de 19 de enero, en el que recoge los residuos de lámparas mercuriales mediante el código LER-RAEE 200121*-31*, donde el asterisco indica que se trata de un residuo peligroso. Dentro de este código se encuentran los residuos procedentes de: lámparas fluorescentes lineales (LFL), lámparas fluorescentes compactas (LFC), lámparas fluorescentes, lámparas de descarga de alta intensidad (incluidas las lámparas de sodio de presión y las lámparas de haluros metálicos), y lámparas de sodio de baja presión. También establece que los residuos de este tipo de lámparas no podrán ser abandonados en la vía pública, su recogida debe realizarse de manera separada (sin mezclarse con otros flujos de residuos) y su tratamiento será obligatorio.

En cuanto al contenido en mercurio de las lámparas, la Directiva 2011/65/UE (UE, 2011) sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) establece la cantidad máxima que puede contener cada lámpara fluorescente, de forma que las LFC no deben sobrepasar los 5 mg de mercurio por unidad (mg/u) para potencias entre 30 y 50 W, y las LFL 5 mg/u para diámetros de tubo menores de 28 mm. No obstante, estos límites varían en función del país, por ejemplo, en China y Brasil, en el año 2009, las lámparas LFL contenían 21 mg/u (Chang y col., 2009; Raposo y col., 2003), mientras que los fabricantes estadounidenses indican que, en 2004, el 60% de las lámparas LFL tenían menos de 50 mg/u, mientras que el 96% de las CFL contenían menos de 10 mg/u. Otros autores indican que en el año 2004 cada lámpara CFL tenía entre 4.4 y 4.7 mg (Aucott y col., 2004), mientras que en la actualidad se dosifica entre 1.8 y 4.1 mg (Santos y col., 2010). El estudio realizado por Rey-Raap y col. (2012) sobre lámparas LFC comercializadas en España concluyó que una lámpara LFC contenía en total 425 µg de mercurio, del cual el 13% (58.15 µg/lámpara) estaba difundido en el vidrio. En un trabajo similar, Dos Santos y col. (2010) obtuvieron un porcentaje de mercurio difundido en el vidrio de 16.2% para LFC, y Jang y col. (2005) indicaron un porcentaje de 8.3% en lámparas LFL.

La Decisión 2003/33/CE (UE, 2003) establece los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE (UE, 1999) y el R. D. 646/2020, de 7 de julio, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero, de modo que, si la concentración de mercurio es inferior a 0.003 µg/g, el vidrio se considera un residuo inerte y puede depositarse en un vertedero de inertes. Si la concentración se encuentra entre 0.003 y 0.05 µg/g, el vidrio se considera un residuo peligroso, pero puede depositarse en un vertedero de no peligrosos. Y finalmente, si la concentración se encuentra entre 0.05 y 0.5 µg/g el vidrio se considera un residuo peligroso y debe depositarse en un vertedero de peligrosos.

En España existen cuatro plantas de tratamiento de lámparas fluorescentes: VAERSA (Comunidad Valenciana), RECILEC (Andalucía), PILAGEST (Cataluña) e Indumental Recycling (País Vasco) (Ambilamp, 2019a). En general, puede distinguirse entre el proceso utilizado exclusivamente para las lámparas LFL, que consiste en el corte, trituración y soplado de las lámparas, y el utilizable para las dos tipologías de lámparas LFL y LFC, en el que se aplican técnicas de trituración/separación y soplado. La trituración se desarrolla dentro de un equipo cerrado, al tiempo que se aspira el polvo fluorescente desprendido y el mercurio en fase vapor. El soplado permite separar el polvo fluorescente del vidrio y del resto de componentes, llevando a cabo una etapa final de destilación del mercurio, que solo se aplica al polvo. Por tanto, el mercurio difundido en el vidrio durante la vida útil de la lámpara no se elimina y, además, el soplado tampoco elimina por completo el polvo depositado sobre el vidrio, por lo que siempre queda algo adherido. Como consecuencia, el material de vidrio que se obtiene en el proceso de tratamiento de las lámparas está contaminado de mercurio. En este sentido, determinados estudios (Rey-Raap y Gallardo, 2012) concluyeron que el 85.76% del mercurio introducido en una lámpara fluorescente compacta forma parte del polvo fluorescente mientras que más del 13.66% se difunde a través del vidrio. Ello genera una concentración de mercurio en el vidrio superior a la permitida por la legislación vigente, por lo que debe tratarse en vertedero como peligroso, lo que genera un problema ambiental importante y dificulta su valorización.

Según datos proporcionados por el Registro Industrial Integrado (RAEE, 2020) en 2019 se comercializaron en España 5,475 toneladas de lámparas (de descarga, fluorescentes y LED). En España, AMBILAMP y ECOLUM son los dos Sistemas Integrados de Gestión (SIG)

encargados de recoger este tipo de residuos y de llevarlos a las plantas de tratamiento adecuadas.

Según AMBILAMP, asociación española compuesta por más de 400 empresas de iluminación, en 2021 (Ambilamp 2021) se recogieron un total de 2,400 toneladas de lámparas, cantidad similar a la de los últimos 10 años. La calidad de residuos de uso doméstico reciclados, valorizados y eliminados fue de 2,088.3 toneladas de lámparas, de las cuales 239.6 toneladas fueron lámparas de diodos emisores de luz (LED) y las 1,848,7 toneladas restantes (88.53%) fueron lámparas de descarga de gas y fluorescentes (compuestas por un 80.66% en peso de vidrio) (Ambilamp, 2019b). Esto implica que aproximadamente 1,491.16 toneladas de vidrio contaminado con mercurio.

Dado que el vidrio es el componente mayoritario de las lámparas (entre el 85 y el 90% en peso, dependiendo del tipo de lámpara), para poder cumplir con los objetivos de valorización propuestos en la legislación (el 80% en peso de las lámparas para el año 2018), es imprescindible valorizar el vidrio residual obtenido en las plantas de tratamiento de lámparas. La interacción del mercurio con el vidrio de la lámpara supone un problema importante, ya que se crean complejos de mercurio con enlaces químicos muy fuertes y difíciles de romper (Raposo y col., 2003; Durao y col., 2008). Dado que, inicialmente, el mercurio reacciona con el polvo fluorescente y después se difunde a través del vidrio, es el polvo fluorescente el que mayor cantidad de mercurio tiene. Por este motivo, Cogar (1992) propuso un tratamiento vía húmeda mediante el cual, tras varias etapas de lavado, conseguía eliminar el polvo del vidrio. Pogrebnaja y col. (1998) propusieron lavar el vidrio con una disolución alcalina para obtener un compuesto de mercurio complejo al que posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico. El gran inconveniente de estos métodos es que requieren más de una etapa y que generan efluentes líquidos que posteriormente habrá que tratar.

Jang y col. (2005) compararon la eficiencia del método vía húmeda (agitación del vidrio durante 18 horas utilizando como disolución extractora dos mezclas ácidas distintas) con la de los métodos térmicos (introducir 20 gramos de muestra en un horno durante 1 hora a distintas temperaturas) para eliminar el mercurio del vidrio. Los autores concluyeron que, mediante extracción ácida se consigue eliminar el 36% del mercurio contenido en el vidrio residual, mientras que con un tratamiento térmico el grado de extracción se eleva hasta un 90%. No obstante, a pesar de que el tratamiento térmico es un proceso simple, factible y con elevada eficiencia de eliminación, requiere un consumo energético elevado, por lo que podría no resultar viable económicamente. Rey Raap y col. (2013) diseñaron un proceso para el lavado del vidrio procedente de lámparas mercuriales, eficaz, sencillo y económico que permitió reducir la concentración inicial de mercurio en el vidrio ($2,37 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$ de vidrio) en un 68%. No obstante, ninguno de estos métodos logra eliminar completamente el mercurio del vidrio, lo que dificulta mucho su valorización.

Otra opción de valorización reside en utilizar directamente el vidrio residual en procesos productivos donde se controlen las emisiones de mercurio. Según un informe llevado a cabo por AMBILAMP, el destino preferente del vidrio residual procedente de lámparas mercuriales es la fabricación de cemento y de cerámicas. En ambos casos, el vidrio se funde y se mezcla con otros materiales hasta obtener un producto final, pero tiene el gran inconveniente que el mercurio aparece en las emisiones gaseosas. En este sentido, la Agrupación de Fabricantes de Cemento en España (OFICEMEN), la Asociación de Productores de Cemento (ASOCEM) y la Asociación de Fabricantes de Cemento Portland (AFCP) indican que en la fabricación del cemento se puede utilizar como materia prima residuos sólidos, ya sean mineros, industriales o urbanos e incluso residuos peligrosos. No obstante, dado que los hornos utilizados en las cementeras alcanzan temperaturas muy

elevadas, el mercurio contenido en el vidrio volatilizaría durante el proceso. Por tanto, la utilización de este residuo para fabricar cemento implicaría la necesidad de mejorar los sistemas de filtración y, en consecuencia, una inversión que las empresas no están dispuestas a considerar, puesto que no compensa la diferencia de coste entre el vidrio residual y otras materias primas que pueden utilizar.

Por otro lado, en el sector de la cerámica se puede utilizar el vidrio residual en la fabricación de fritas ya que, según la Asociación Nacional de Fabricante de Fritas, Esmaltes y Colores Cerámicos (ANFFECC) las fritas (esmalte cerámico) son una mezcla de sustancias químicas inorgánicas obtenida por enfriamiento rápido de un fundido, convirtiendo las sustancias químicas así elaboradas en compuestos vítreos insolubles. En consecuencia, este proceso puede aceptar materias primas con cierta concentración de elementos clasificados como peligrosos, como el vidrio de lámparas mercuriales. Sin embargo, el mayor inconveniente está en que las impurezas que contiene el vidrio pueden aparecer durante la cocción de la baldosa cerámica esmaltada con estas fritas, y generar modificaciones en el color del producto final. Además, al igual que ocurría en el sector del cemento, las emisiones generadas tendrían un alto porcentaje de mercurio y, por tanto, se deberían depurar antes de emitirlos a la atmósfera. Otro aspecto para tener en cuenta es que, si el vidrio residual se considera un residuo peligroso, las empresas que lo utilicen como materia prima deberían darse de alta como gestoras de residuos peligrosos.

Una alternativa que permitiría reutilizar y valorizar estos residuos de vidrio sería su uso como sustituto parcial de cemento portland. Dada la existencia de estudios previos sobre el uso de distintos tipos de vidrios como puzolana, la estructura amorfa característica de los vidrios, y su elevado contenido en sílice, los residuos de vidrio procedentes de lámparas mercuriales podrían presentar actividad puzolánica. Esta alternativa resultaría de gran interés, pues:

1. Permitiría utilizar el vidrio tal como es suministrado por la planta de tratamiento, adaptando el tamaño de partícula, pero sin necesidad de eliminar el polvo adherido o reducir el contenido en mercurio difundido en el vidrio a lo largo de la vida útil de la lámpara.
2. Si el mercurio quedase encapsulado en la matriz cementante, el residuo peligroso podría convertirse en inerte al final de la vida útil del elemento (mortero u hormigón).

1.6. Uso de los residuos cerámicos y de vidrio como puzolana

Tal como se ha indicado, la producción de cemento portland requiere una gran cantidad de energía y genera grandes emisiones de CO₂ a la atmósfera, por lo que sustituir parte de este cemento por residuos permite desarrollar conglomerantes más sostenibles y revalorizar un residuo que, de otro modo, podría ser simplemente depositado en vertedero.

Tal como describen Payá y col. (1999), para que un material presente actividad puzolánica, su composición química debe ser rica en óxidos de carácter ácido (SiO₂, Al₂O₃ o Fe₂O₃) y presentar un carácter parcial o totalmente amorfo. Si el material presenta las características adecuadas, posee una reactividad química potencial que puede activarse mediante la reacción con compuestos generados durante la hidratación del cemento portland. Así, durante la hidratación del cemento portland los silicatos bicálcico (C₂S) y tricálcico (C₃S) reaccionan dando lugar a la formación de un gel comúnmente denominado tobermorita (CSH) e hidróxido cálcico (CH, portlandita). Durante la reacción puzolánica, los óxidos ácidos de la puzolana (Al₂O₃ y SiO₂) reaccionan con la portlandita para dar silicatos (SCH), aluminatos (ACH) y sílico-aluminatos cálcicos hidratados (ASCH), con carácter

cementante e hidráulico. Además, la puzolana ejerce un efecto físico que se traduce en la dilución del cemento, la modificación de la distribución de partículas y el efecto partícula, un efecto de nucleación que puede incrementar la velocidad de hidratación del cemento al proporcionar nuevos sitios sobre los que pueden depositarse los productos de hidratación del cemento formados (Payá y col., 2002).

Tal como explica Zanelli y col. (2011), la potencial reactividad de un residuo viene determinada por su microestructura y fases desarrolladas durante el proceso de producción. Por otra parte, mientras que residuos como el humo de sílice, cenizas volantes o escorias de alto horno cuentan con una larga tradición en su utilización, los residuos cerámicos o de vidrio apenas cuentan con algunos estudios de investigación.

Entre las diferentes categorías de productos cerámicos existentes, la cerámica estructural o de albañilería es producida a temperaturas entre 800°C y 1,000°C (Pereira de Oliveira y col., 2012), mientras que las baldosas cerámicas utilizadas en el revestimiento de suelos y paredes son producidas bajo diferentes ciclos de temperatura y tiempo, con temperaturas pico de cocción generalmente dentro del intervalo 1,120-1,220 °C (García Ten, 2005). Según Baronio y Binda (1997), se espera que el polvo de ladrillo presente actividad puzolánica, debido a la destrucción de la red cristalina durante la pérdida de los grupos hidroxilo estructurales de los minerales arcillosos (filosilicatos o silicatos laminares), lo que ocurre a temperaturas comprendidas entre 600 °C y 900 °C). De igual modo, se espera que baldosas cerámicas de gres porcelánico también presenten reactividad pues, según el estudio realizado por Zanelli y col. (2011), en el que se analizaron 93 muestras de gres porcelánico, su mineralogía se compone de algunas fases cristalinas, como el cuarzo, mullita o feldespatos, dispersas en una fase vítrea principal cuya proporción varía de 40% a 80% dependiendo de la muestra.

Los resultados del estudio realizado por Pereira de Oliveira y col. (2012), en el que se evaluó la actividad puzolánica de vidrio, ladrillos cerámicos y baldosas de pasta roja producidos en Portugal, permitieron concluir que, mientras que los residuos de vidrio y las baldosas cerámicas presentaban actividad puzolánica, los ladrillos no mostraron reactividad, lo que se atribuyó a la menor temperatura utilizada en el proceso de sinterización. Tal como se describe en dicho estudio, mientras en Portugal las baldosas son producidas a temperaturas comprendidas entre 1,100 – 1,200 °C, los ladrillos son sinterizados entre 800-1,000 °C. Por el contrario, Silva y col. (2008) obtuvieron resultados prometedores al utilizar polvo de ladrillo en sustitución parcial de cemento portland. Lavat y col. (2009), quienes estudiaron la actividad puzolánica de residuos de tejas cerámicas, concluyeron que las tejas analizadas (sinterizadas alrededor de 950 °C) presentaban actividad puzolánica, pudiendo ser utilizadas para reemplazar porcentajes en peso de cemento portland de hasta un 20-30% sin que se origine una pérdida significativa de propiedades mecánicas. Medina y col. (2013) analizaron la reología y cinética de hidratación de mezclas de cemento con 10-20 % de residuos de construcción y demolición y de cerámica sanitaria, mientras que el estudio realizado por Mas y col. (2016), concluyó que morteros con hasta 35 % de sustitución de cemento por residuos de baldosas cumplían con la resistencia mínima exigida por la norma para cenizas volantes.

Los diferentes resultados obtenidos ponen de manifiesto la necesidad de profundizar en el conocimiento sobre el tema, analizando la actividad puzolánica de residuos cerámicos reales, sinterizados a diferentes temperaturas. Así, pese a que los estudios previos demuestran que los residuos cerámicos presentan cierta reactividad puzolánica, habiendo sido satisfactoriamente utilizados en sustitución de cemento portland, el abanico de materiales cerámicos es muy amplio, y su reactividad depende de diversos parámetros, como la composición de sus materiales de partida y la temperatura de cocción. Por ello, es

necesario profundizar en dicho estudio, y analizar la reactividad de diversas tipologías de residuos cerámicos reales.

En relación a la viabilidad de reutilizar residuos de vidrio procedente de lámparas mercuriales en sustitución de cemento portland, cabe indicar que autores como Pereira de Oliveira y col. (2012), Islam y col. (2016), Du y Tan (2017) o Serpa y col. (2013) obtuvieron resultados satisfactorios al analizar el uso de distintos tipos de residuos de vidrio como adición puzolánica. No obstante, estos estudios previos utilizaron fundamentalmente vidrio procedente de envases domésticos, y no se han encontrado estudios en los que se haya utilizado vidrio procedente de lámparas fluorescentes como sustituto parcial de cemento. Por ello, es necesario profundizar en dicho estudio, y analizar la reactividad del residuo, pues su idoneidad permitiría desarrollar conglomerantes más sostenibles al tiempo que se revaloriza un residuo que, de otro modo, sería clasificado como peligroso. Así, determinar si el mercurio queda encapsulado dentro de la matriz cementante desarrollada, analizando la lixiviación de este elemento al final de la vida útil del mortero, resultará fundamental para determinar la posible deposición del elemento en un vertedero de inertes. En definitiva, más allá de la posible reacción puzolánica, la sustitución parcial de cemento portland por este residuo de vidrio también evitaría la gestión de un residuo peligroso.

1.7. Uso de los residuos cerámicos como sustituto del árido natural

El desarrollo tecnológico y social, unido a los esfuerzos realizados por mejorar la calidad de vida de las personas, ha conllevado un incremento de la demanda de materias primas y bienes de consumo. Asimismo, el aumento significativo del volumen de residuos generados puede traer consecuencias nocivas para el medio ambiente cuando estos no son tratados de forma adecuada. Dada la elevada producción española de materiales cerámicos de diversos tipos, y estando su producción localizada principalmente en la vertiente mediterránea, la revalorización de estos residuos como material alternativo en otros sectores productivos se presenta como una práctica de gran interés. De otro modo como se ha indicado anteriormente se estima que aproximadamente el 54% de los RDCs pueden ser de naturaleza cerámica por lo que es interesante el estudio de posibles usos en los que se puedan revalorizar estos residuos.

Así, diversos autores analizaron la viabilidad de utilizar residuos cerámicos como sustituto del árido natural en la fabricación de hormigón estructural (Alves y col., 2014; Cachim, 2009; Hakan, 2016; Tavakoli y col., 2013; Guerra y col., 2009; Debieb y Kenai, 2008). Entre las distintas investigaciones desarrolladas, en algunas de ellas los residuos cerámicos fueron utilizados para sustituir parcialmente el árido natural, mientras en que en otras la sustitución fue total. De este modo, residuos cerámicos diversos, tales como ladrillos y sanitarios (Alves y col., 2014), residuos de construcción y demolición (Bezerra Cabral y col., 2010) o aisladores eléctricos (Senthamarai y col., 2011), han sido utilizados con éxito como agregados en la producción de hormigón. Los efectos sobre las propiedades del hormigón desarrollado fueron diversos pues, mientras que en (Alves y col., 2014; Medina y col., 2014) la sustitución de áridos naturales por residuos cerámicos generalmente provocó una disminución de la resistencia a compresión del hormigón; en otros estudios las propiedades mecánicas no variaron significativamente con el uso de agregados procedentes de la industria cerámica (Ismail y Al Hashmi, 2009; Evangelista y de Brito, 2007), o incluso mejoraron con la adición de residuos (Cachim, 2009).

En definitiva, tal como indicaron Halicka y col. (2013) y Alves y col. (2014), esta alternativa no sólo disminuye la cantidad de residuos depositados en los vertederos, sino que también reduce la cantidad de recursos naturales consumidos. Además, no se requiere equipamiento especial para su procesado, ya que la tecnología de producción de hormigón

es la misma que la utilizada cuando se emplean agregados naturales. Es, por tanto, otra posible vía de reutilización y valorización de los residuos cerámicos analizados, y que será investigada en la presente tesis doctoral mediante la sustitución parcial del árido natural utilizado en la confección de hormigón y el análisis de su influencia sobre la trabajabilidad y propiedades mecánicas obtenidas.

1.8. Objetivos de la investigación

El objetivo general de la presente tesis doctoral es analizar la posibilidad de reutilizar distintas tipologías de residuos cerámicos y vidrio mercurial como sustituto parcial de cemento portland, así como evaluar la viabilidad de utilizar áridos reciclados cerámicos como sustituto parcial de árido natural en hormigón.

Dicho objetivo general comprende los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar distintas tipologías de residuos cerámicos: cantidad de residuos generados, proceso de fabricación, volumen de residuos y problemática asociada.
2. Estudiar las características de los residuos de vidrio procedente de lámparas fluorescentes compactas, cantidad de residuos generados y sus posibilidades de reciclado y valorización.
3. Determinar las características exigibles para el uso de los residuos cerámicos como árido reciclado en la fabricación de hormigón.
4. Adquirir conocimientos suficientes sobre el uso de residuos industriales como material puzolánico en sustitución de cemento portland.
5. Adecuar los residuos cerámicos para su reutilización y valorización como árido reciclado.
6. Diseñar y desarrollar hormigón sustituyendo parcialmente árido natural por árido cerámico.
7. Caracterizar y evaluar la idoneidad del hormigón desarrollado.
8. Adecuar los residuos cerámicos y de vidrio para su reutilización y valorización como material puzolánico.
9. Caracterizar físico-química y mineralógicamente los residuos cerámicos y de vidrio obtenidos.
10. Preparar nuevos conglomerantes inorgánicos de bajas emisiones de CO₂ mediante la sustitución de cemento portland por diferentes porcentajes de los distintos residuos seleccionados.
11. Evaluar la actividad puzolánica de los residuos cerámicos y de vidrio utilizados, analizando para ello la naturaleza de los hidratos formados, su evolución con el tiempo y su correlación con la evolución de las propiedades mecánicas.
12. Determinar la lixiviación del mercurio para distintos porcentajes de vidrio, distintos tiempos de curado y al final de su vida útil.
13. Realizar un análisis básico de sostenibilidad, basado en las emisiones de CO₂ y energía específica incorporadas en las diferentes alternativas de conglomerantes base cemento portland desarrollados.

La presente tesis doctoral pretende, por tanto, no solo minimizar y aportar un valor añadido a residuos cerámicos y un residuo de vidrio clasificado como peligroso, sino también reducir la cantidad de recursos naturales consumidos y desarrollar un cemento más sostenible, al reducir el consumo energético y la emisión de gases de efecto invernadero asociadas a la producción de cemento portland. Por otro lado, en el proceso propuesto de reciclado del vidrio no aparece el problema de las emisiones gaseosas de mercurio, ya que se basa en una inertización, en la que el mercurio contenido en el vidrio quedaría encapsulado en la matriz conglomerante.

1.9. Metodología

El trabajo de investigación desarrollado en la presente tesis doctoral se dividió en las siguientes etapas y tareas:

Etapa 1: Adquisición de conocimientos teóricos.

Tarea 1.1. Sobre los distintos tipos de materiales cerámicos a utilizar y su proceso de obtención.

Se recopilaron datos sobre los materiales cerámicos mayormente utilizados en construcción (ladrillos huecos, baldosas de revestimiento y cerámica sanitaria), el proceso de producción de cada uno de estos materiales, las materias primas de partida y el volumen de residuos generados entre otros.

Tarea 1.2. Sobre las lámparas fluorescentes

Se recopiló información sobre el proceso de fabricación y reciclaje de las LFC y LFL: proceso de producción, tipos de lámparas, funcionamiento, cantidad y características de los residuos generados, proceso de separación de componentes, procesos de reciclado y sus posibilidades de reutilización/valorización.

Como resultado de esta etapa se obtuvo información sobre el estado actual de la producción de residuos peligrosos procedentes de lámparas mercuriales, su tratamiento actual y su futuro, así como de la valorización del vidrio residual como puzolana. Dicha información se utilizó en las posteriores etapas de desarrollo de la tesis doctoral.

Tarea 1.3. Sobre el uso de residuos como puzolanas

Se realizó una revisión bibliográfica completa sobre: residuos industriales previamente utilizados en sustitución parcial de cemento portland, características que presentan estos materiales, técnicas de preparación para incrementar la reactividad del material y técnicas de caracterización para evaluar la actividad puzolánica del material utilizado.

Tarea 1.4. Sobre el uso de residuos cerámicos como árido reciclado.

Se recopiló información sobre residuos generalmente utilizados como sustituto parcial de áridos naturales en la producción de hormigón estructural, técnicas de preparación y caracterización de los áridos, características que debe reunir un árido para poder sustituir parcialmente áridos tradicionales en la producción de hormigón y dosificación de hormigón realizado con árido reciclado.

Etapas 2. Evaluación de riesgos medioambientales y medidas de seguridad y salud a adoptar en el laboratorio

Se analizaron en esta etapa los riesgos existentes y medidas a adoptar en los laboratorios para la prevención en materia de seguridad y salud. Se prestó especial interés en el manejo del vidrio contaminado con mercurio. Como resultado se obtuvo un protocolo para trabajar con seguridad en el laboratorio.

Etapas 3. Selección y acopio de materiales necesarios para llevar a cabo la investigación.

Se determinó la cantidad de materiales necesarios para llevar a cabo la presente tesis doctoral, y se acopiaron las cantidades necesarias de materiales cerámicos, residuos de LFC, cemento y áridos para la preparación de pastas, morteros y hormigón.

Tarea 3.1. Residuos cerámicos

Se seleccionaron y acopiaron 3 tipos de materiales cerámicos con procesos de fabricación diferenciados:

1. Ladrillos huecos de pasta roja, denominados 'Low-Density' (LD), con una densidad inferior a 1,000 kg/m³, según la norma UNE EN 771-41. Los residuos han sido a partir de muestras de ladrillos triturados.

2. Baldosas cerámicas de pavimento y revestimiento. Se obtuvieron residuos reales procedentes de una planta de gestión de residuos procedentes de la industria cerámica, cuya producción se concentra en la provincia de Castellón.

3. Piezas de cerámica sanitaria. Se obtuvieron piezas procedentes directamente de vertedero.

Se analizó y describió el proceso de producción de estos productos cerámicos, determinante de su microestructura y, por tanto, de la potencial reactividad del residuo cerámico y comportamiento como árido reciclado.

Tarea 3.2. Residuos de vidrio procedente de lámparas mercuriales

Se visitó la planta de tratamiento de residuos de lámparas de mercurio de la empresa VAERSA y se tomaron muestras de vidrio de las diferentes cadenas de rotura de lámparas (compactas y de tubo). Mediante cuarteos se tomaron muestras de vidrio lo más homogéneas posible y se llevaron al Laboratorio de Residuos de la Universitat Jaume I (UJI).

Tarea 3.3. Otros materiales necesarios para llevar a cabo la investigación

Se acopiaron áridos naturales calizos, de diferentes granulometrías, que fueron posteriormente sustituidos de forma parcial por los áridos reciclados cerámicos en el desarrollo de hormigón. En esta etapa de la tesis doctoral se utilizó cemento tipo CEM II/A-L 42.5R.

Para el análisis de la actividad puzolánica de los diferentes residuos seleccionados, se utilizó cemento portland CEM I 42.5R, por su mayor contenido en Clinker en comparación con el cemento tipo II. Asimismo, se utilizó árido silíceo de diferentes tamaños y se adaptó su distribución granulométrica a la presentada por el árido silíceo normalizado para la determinación de la resistencia mecánica de los cementos según la norma UNE-EN 196-1. Para ello, las diferentes fracciones granulométricas del árido silicio fueron mezcladas de nuevo en distintos porcentajes, de forma que la granulometría resultante se aproximase a la del árido normalizado.

Etapas 4. Análisis de la viabilidad de utilizar áridos reciclados cerámicos en hormigón estructural

Tarea 4.1. Preparación de los residuos para su uso como árido reciclado

Los residuos cerámicos seleccionados en las etapas anteriores de la presente tesis doctoral fueron acondicionados para su uso como árido reciclado, en sustitución del árido natural habitualmente utilizado en la producción de hormigón. Para ello, el material recibido se rompió de forma mecánica y trituró en una machacadora de mandíbulas hasta alcanzar determinados tamaños de partícula, que permitieron sustituir posteriormente tanto grava como arena (superior e inferior a 4 mm, respectivamente). Una vez adecuado el tamaño de partícula, el material se secó en estufa y se analizaron sus características.

Tarea 4.2. Caracterización de los residuos cerámicos a utilizar como árido reciclado

Tal como recoge la Tabla 1, el material preparado fue caracterizado mediante la determinación de su distribución granulométrica (UNE-EN 933-1), contenido y calidad de finos (UNE-EN 933-8), densidad de las partículas (UNE EN 1097-7), absorción de agua (UNE EN 1097-6) y resistencia a la fragmentación, utilizando para ello el equipamiento disponible en los laboratorios del grupo de investigación TECASOS (UJI).

Tabla 1.1 Métodos y normativa utilizados para caracterizar los áridos empleados

Propiedad	Ensayo	Norma	Grava	Arena	Valor límite EHE-08 / Código Estructural
Distribución tamaños partícula	Tamizado	UNE-EN 933-1	X	X	-
Porcentaje de finos	Tamizado	UNE-EN 933-1	X	X	1.5 % grava 6-10-16 % arena
Calidad de finos	Equivalente de arena	UNE-EN 933-8	-	X	> 70 clases exposición I, IIa, IIb / X0, XC > 75 resto de casos
Densidad de las partículas	Picnómetro	UNE EN 1097-7		X	-
Densidad de las partículas	Desplazamiento de agua	UNE EN 1097-6	X		-
Densidad aparente		UNE EN 1097-3	X	X	-
Absorción de agua	Cono de absorción de arena	UNE EN 1097-6	-	X	5%
Absorción de agua	Inmersión en agua	UNE EN 1097-6	X	-	5%*
Resistencia al desgaste	Micro-Deval (adaptado)	UNE EN 1097-1	X	X	-

* <7% cuando se reemplace menos del 20% de la grava natural, y <5%, cuando se combinen áridos naturales y reciclados si se sustituye más del 20% del árido natural

Tarea 4.3. Diseño del hormigón a desarrollar

Se desarrolló un hormigón HA-30/P/20, utilizando para ello cemento del tipo CEM II/A-L 42.5R y la dosificación indicada en la tabla 1.2, la cual fue proporcionada por el fabricante de hormigón preparado. A partir de esta dosificación de referencia, realizada con áridos naturales, se sustituyeron porcentajes de árido por los residuos de construcción seleccionados (14 y 20% en peso). Tanto la relación agua/cemento como el contenido en cemento se mantuvieron constantes, y se modificaron los porcentajes de sustitución de los áridos grueso y fino por árido reciclado. La cantidad de aditivo plastificante varió ligeramente con el objeto de mantener una trabajabilidad semejante.

Tabla 1.2 Dosificación del hormigón a desarrollar

Relación a/c	0.50
Cemento: CEM II/A-L 42.5R	300 Kg/m ³
H ₂ O	150 Kg/m ³
Arena lavada (0/4)	870 Kg/m ³
Grava (4/11)	270 Kg/m ³
Grava (10/20)	800 Kg/m ³

Tarea 4.4. Realización de las amasadas y caracterización del hormigón desarrollado

Realizadas las dosificaciones, se procedió a amasar el hormigón. Se determinaron la consistencia y densidad del hormigón fresco. Las probetas fueron curadas en cámara, con control de temperatura y humedad relativa, y se determinó la densidad aparente y resistencia a compresión a 7 y 28 días. El siguiente esquema recoge las amasadas y ensayos realizados para cada uno de los residuos estudiados.

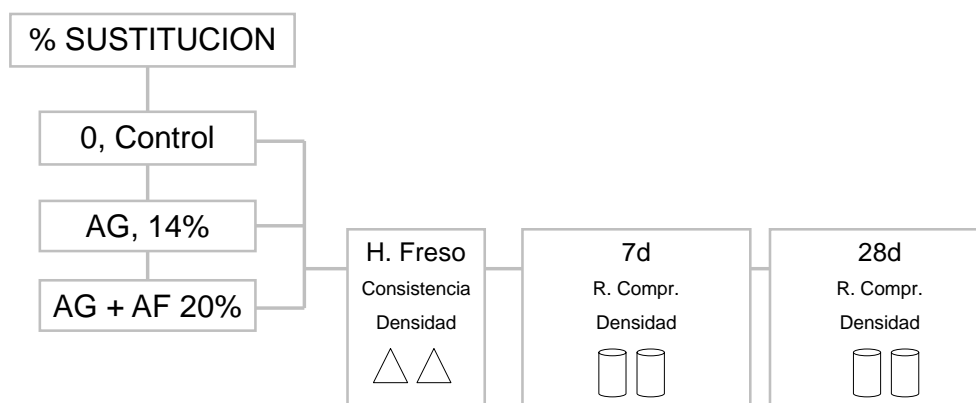


Fig. 1.1 Amasadas y caracterización del hormigón con áridos reciclados

Se tuvo en cuenta la normativa de referencia para la realización de los respectivos ensayos:

Tabla 1.3 Normativa referencia para la caracterización del hormigón

Instrucción del hormigón Estructural: EHE-08 / Código Estructural Materiales, durabilidad, resistencia...		
HORMIGÓN FRESCO	Docilidad	UNE EN 12350-2
	Densidad del hormigón fresco	UNE EN 12350-6
FABRICACIÓN DEL HORMIGÓN	Amasado del hormigón	BS 1881-125:2013
	Fabricación y curado	UNE EN 12390-2
HORMIGÓN ENDURECIDO	Densidad del hormigón endurecido	UNE EN 12390-7
	Resistencia a compresión	UNE EN 12390-3

Tarea 4.5. Análisis de resultados y conclusiones de esta etapa

Realizados todos los ensayos, se analizaron los resultados y se determinó la idoneidad de los residuos estudiados para su uso como árido reciclado en la fabricación de hormigón. Se analizó la idoneidad de dosificaciones y se propusieron posibles usos del hormigón desarrollado.

Etapa 5. Análisis de la viabilidad de utilizar residuos cerámicos y de vidrio procedente de lámparas mercuriales como puzolana.

Tarea 5.1. Preparación de los residuos para su uso como puzolana

Con el fin de incrementar la reactividad de los residuos a utilizar, se adecuó su tamaño de partícula mediante rotura de forma mecánica, trituración en una machacadora de mandíbulas hasta obtener un tamaño inferior a 2 mm y molienda en molino de bolas hasta alcanzar un tamaño de partícula similar al del cemento sustituido. Se estudiaron las condiciones óptimas de molienda que permitían obtener un tamaño adecuado para su utilización como puzolana. Para ello, se extrajo muestra del molino cada 5 minutos y se analizó su distribución granulométrica mediante análisis por difracción laser (ADL).

Tarea 5.2. Caracterización físico-química y mineralógica de los residuos de partida

Se determinó la composición química y mineralógica de los residuos a utilizar (cerámicos y de VLF) mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX), respectivamente. Asimismo, se observó la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido y su pérdida de masa mediante termogravimetría (TG). Los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de los materiales de partida permitieron comparar y observar la evolución microestructural de los conglomerantes obtenidos. Finalmente, se determinó el contenido inicial en mercurio de los residuos de vidrio mediante análisis de espectrometría de masas ICP-MS.

Tarea 5.3. Estudio de las propiedades mecánicas, densidad y tiempo de fraguado de los morteros desarrollados

En esta etapa se prepararon pastas y morteros con distintos porcentajes de sustitución de cemento por los diferentes residuos (0 a 50%), que fueron curados en cámara con humedad y temperaturas controladas. Los morteros se prepararon con una proporción en peso 'conglomerante:arena:agua' de '1:3:0.5' y fueron compactados en mesa compactadora, según norma UNE EN 196-1. Se empleó árido silíceo y un cemento tipo CEM I 42.5.

Para estos morteros se determinó el tiempo de fraguado, densidad y resistencia mecánica a flexión y compresión. La influencia de la cantidad y tipología de residuo adicionado sobre los tiempos de fraguado se determinó en pastas, según norma UNE-EN 196-3. La resistencia a flexión y a compresión se determinó para cada tipo de residuo cerámico (ladrillo, baldosas y sanitaria) y residuos de vidrio mercurial, tras 7, 28, 90, 180 y 365 días de curado.

Tarea 5.4. Caracterización microestructural

Una vez establecidas las condiciones óptimas para los distintos tipos de residuos estudiados, se prepararon pastas para la caracterización microestructural del material, con el objeto de conocer la evolución de los hidratos formados desde las primeras edades de curado hasta edades mucho más largas, hasta un año de curado. La evolución de la microestructura observada se correlacionó con las propiedades mecánicas obtenidas.

Las técnicas que se emplearon para conocer la evolución de la microestructura fueron: análisis termogravimétrico, difracción de rayos (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (MEBEC).

Tarea 5.5. Análisis de resultados de esta etapa de la tesis doctoral

Con el fin de determinar el grado de actividad puzolánica de los diferentes residuos utilizados, los resultados obtenidos en esta etapa fueron analizados y documentados, puestos en el contexto de la literatura y de trabajos previos existentes.

Etapa 6. Determinación de lixiviados en morteros preparados con distintos contenidos de LFC en sustitución de cemento portland

Al objeto de determinar si el mercurio inicial contenido en el vidrio queda encapsulado por los productos de hidratación del cemento, se estudiaron los lixiviados en morteros con distintos porcentajes de sustitución de cemento por residuo de vidrio procedente de lámparas mercuriales y curados en cámara, bajo condiciones de temperatura y humedad controladas, a distintas edades (hasta 365 días).

La lixiviación de todos los morteros preparados con residuos de vidrio procedente de lámparas de mercurio se determinó según la norma UNE-EN 12457-4. Lixiviación: ensayo de conformidad para la lixiviación de residuos granulares y lodos. Para realizar los ensayos, se prepararon y trituraron morteros, analizando los lixiviados resultantes en un analizador de mercurio de sólidos y líquidos LECO, modelo AMA-254, basado en espectrofotometría. Los sólidos lavados (resultantes de la lixiviación) también fueron analizados con objeto de determinar la concentración de mercurio en los mismos.

Los ensayos se realizaron en diferentes tiempos de curado con el objetivo de conocer en qué punto de curado lixivía, pues podría conllevar consecuencias importantes en la utilización y manipulación de morteros fabricados con vidrio residual. Estos ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Residuos y en el Servicio Central de Instrumentación Científica, de la UJI.

Etapa 7. Preparación de comunicaciones y documento de la tesis doctoral

Durante la realización de la investigación descrita se elaboraron periódicamente documentos de síntesis con los resultados obtenidos. Tal como recoge el presente documento, parte de los resultados obtenidos fueron publicados en diferentes ediciones del Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico (*World congress on ceramic tile quality, QUALICER'16, '18, '20 y '22*) realizados en Castellón de la Plana.

Los resultados derivados de la realización de la presente tesis doctoral han sido publicados en las revistas de reconocido prestigio internacional *Waste and Biomass Valorization*, *Journal of Cleaner Production* y *Construction and Building Materials*. Asimismo, quedan pendientes de publicar los resultados sobre los lixiviados observados en las matrices conglomerantes desarrolladas al emplear distintos porcentajes de sustitución de cemento portland por vidrio procedente de lámparas residuales.

1.10. Medios materiales, infraestructuras y equipamientos disponibles

Cabe destacar que el desarrollo de los materiales propuestos no requiere tecnología especial, pues implica utilizar los mismos medios técnicos empleados hasta el momento en la industria del cemento y hormigón. La mayoría de los ensayos descritos se realizaron en el laboratorio de materiales de construcción y el laboratorio de residuos, ambos adscritos al Departamento de Ingeniería Mecánica y de Construcción (EMC) de la Universitat Jaume I. El equipamiento disponible en estos laboratorios consta, entre otros, de: trituradora de mandíbulas y molino de bolas para la adecuación de los tamaños de partícula de las muestras a utilizar, tamices, material y equipamiento para amasar pastas, morteros y hormigón, mesa compactadora, mesa vibratoria, aguja de Vicat para determinar el tiempo de fraguado de los conglomerantes desarrollados, cámara húmeda para el curado de las probetas en condiciones de humedad y temperatura controladas, termohigrómetro para el control de las condiciones de humedad y temperatura del laboratorio, equipamiento para la obtención de muestras para su posterior caracterización microestructural, máquina universal de ensayos (Ibertest MEH-3000 PT/W) para la rotura a flexión y a compresión de las probetas, equipo de lixiviación, pH-metros y material de vidrio necesario para realizar todos los análisis.

La caracterización de los materiales de partida y conglomerantes desarrollados se realizó fundamentalmente a través del Servicio Central de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I, por medio de los siguientes análisis: microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), termogravimetría (TG), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y determinación del contenido en mercurio y otros metales mediante espectrometría de masas (ICP-MS). Por otra parte, la determinación de la distribución granulométrica de los materiales de partida se realizó en los laboratorios de investigación del Grupo de Investigación en Química de Materiales de Construcción (GIQUIMA) del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH) de la Universitat Politècnica de València (UPV).

1.11. Estructura de la tesis

La presente tesis doctoral, organizada mediante compendio de artículos, aborda un tema de gran interés para mejorar la sostenibilidad de la construcción y avanzar en la línea de una arquitectura circular, en la que los residuos generados puedan ser reaprovechados en el desarrollo de nuevos materiales de construcción. En este sentido, se han abierto varias líneas de investigación diferenciadas pero relacionadas entre ellas y con el tema central, 'la reutilización y valorización de residuos', que se ven reflejadas en los diferentes capítulos que la forman.

La Fig. 1.2 resume gráficamente la estructura que ha seguido la investigación. Tras analizar los residuos cerámicos principalmente generados, se analizó la viabilidad de su posible reutilización como árido reciclado en la fabricación de hormigón. Asimismo, estos residuos fueron utilizados como sustituto de cemento portland, tratando de desarrollar conglomerantes más sostenibles. Se evaluó, en esta misma línea, la posibilidad de reutilizar

residuos de vidrio procedente de lámparas mercuriales como puzolana. Además de los beneficios inherentes a reutilizar un residuo y minimizar la cantidad de cemento portland, si el mercurio contenido en el vidrio quedase encapsulado en la matriz cementante, al final de la vida útil del elemento constructivo (mortero, hormigón, bloques...) esta vía de reutilización permitiría convertir un residuo clasificado como peligroso en inerte.

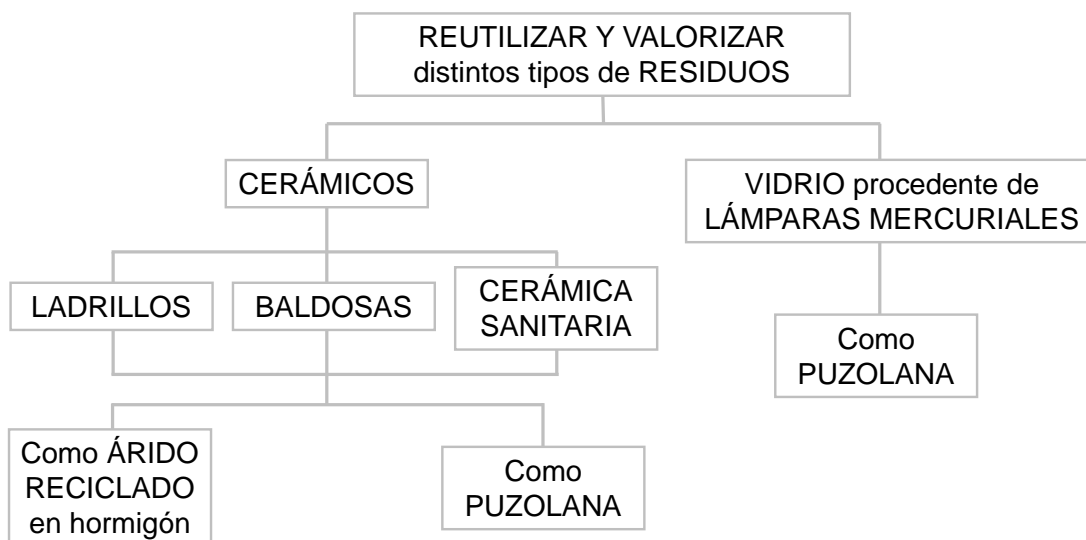


Fig. 1.2 Objetivos y estructura de la investigación desarrollada

En la primera línea de investigación, capítulo 2 de la tesis, se analizó la reutilización de distintos tipos de residuos cerámicos como sustituto parcial de árido natural en el desarrollo de hormigón. En esta etapa de la tesis doctoral se investigó la viabilidad de incorporar residuos de baldosas cerámicas, ladrillos y cerámica sanitaria como sustituto parcial de áridos naturales en el desarrollo de hormigón estructural. Para ello, se caracterizaron los áridos naturales y reciclados, se diseñaron las diferentes amasadas, y se evaluó la influencia de la cantidad y tipo de residuo utilizado sobre las propiedades del hormigón fresco (trabajabilidad) y endurecido (densidad y resistencia).

El estudio presentado en el capítulo 3 evaluó la actividad puzolánica de estos residuos cerámicos al ser utilizados como sustituto parcial de cemento portland. Tras adaptar el tamaño de partícula y caracterizar los residuos a utilizar, se prepararon pastas y morteros para cada uno de ellos, con porcentajes de sustitución de cemento portland entre el 0 y 50%, y tiempos de curado de hasta 365 días. Se analizó la variación de la consistencia y tiempo de fraguado en función del tipo y cantidad de residuo cerámico y se evaluó la evolución de la microestructura y propiedades mecánicas con la edad de curado en función del tipo y cantidad de residuo. Asimismo, el análisis de sostenibilidad básico realizado permitió estimar de forma cuantitativa los beneficios medioambientales asociados a la utilización de los conglomerantes desarrollados.

Por último, la investigación presentada en el capítulo 4 supone una alternativa factible y de gran interés para la valorización de residuos de vidrio procedente de lámparas mercuriales, pues permitiría reutilizar este residuo peligroso sin necesidad de lavarlo previamente o aplicar tratamientos tecnológicos para reducir su contenido inicial en mercurio. Además de los beneficios inherentes al uso de un residuo como sustituto parcial de cemento portland, si el mercurio queda encapsulado en la matriz cementante al final de la vida útil del elemento constructivo, éste podría ser depositado en un vertedero de inertes, lo que facilitaría enormemente su gestión.

La discusión realizada en el capítulo 5 pretende destacar los resultados y objetivos alcanzados en la tesis, abordando las diversas líneas de investigación tratadas e ilustrando las relaciones entre ellas, así como con estudios previos. Se abordan además en este capítulo las limitaciones de la tesis, así como la repercusión que esta investigación puede tener en la sociedad y en el desarrollo de materiales de construcción más sostenibles, terminando el apartado mediante la propuesta de futuras líneas de investigación.

Finalmente, las conclusiones más relevantes de la tesis se exponen de forma resumida en el capítulo 6.

1.12. Referencias bibliográficas

- Alves, A.V., Vieira, T.F., De-Brito, J., Correia, J.R., 2014. Mechanical properties of structural concrete with fine recycled ceramic aggregates. *Construction and Building Materials*. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.037
- Ambilamp, 2019a. Modelo logístico Ambilamp. [online]. www.ambilamp.es/sites/default/files/pagina/archivos/Modelo_logistico.pdf, último acceso 01 Julio 2021.
- Ambilamp, 2019b. Memoria de Sostenibilidad 2018. [online]. www.ambilamp.es/sites/default/files/memoria-actividad/files/memoria_2018_-_ambilamp.pdf, último acceso 25 mayo 2020.
- Ambilamp, 2021. Memoria de Sostenibilidad 2021. [online]. www.ambilamp.es/sites/default/files/memoria-actividad/files/memoria-2021-ambilamp-ambiafme.pdf. último acceso 22 enero 2023.
- ASCE 2021. Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos. El sector cerámico en España Últimas cifras Líderes en exportación: Tile of Spain Informes y estudios 2021. [online]. <https://portal.ascer.es/el-sector/#cifras> último acceso 15 enero 2023.
- ASCE 2022. Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos. Análisis medioambiental y circular de las baldosas cerámicas españolas Información relevante para Consumidores. [online]. https://portal.ascer.es/wp-content/uploads/2022/07/Informe_consumidores_web.pdf último acceso 15 enero 2023.
- Aucott, M., McLinden, M., Winka, M., 2003. Release of Mercury From Broken Fluorescent Bulbs. *J. Air Waste Management*. 53 (2), 143-151. doi.org/10.1080/10473289.2003.10466132
- Baraldi, L., 2020. World production and consumption of ceramic tiles. *Ceramic World Review* no. 138, 40-54. <https://www.ceramicworldweb.it/cww-en/statistics-and-markets/world-production-and-consumption-of-ceramic-tiles-the-figures-for-2019-and-forecasts-for-2020/>
- Baronio, G., Binda, L., 1997. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials*. 11 (1), 41-46. [doi.org/10.1016/S0950-0618\(96\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(96)00032-3)
- Bezerra Cabral, A.E., Schalch, V., Coitinho Dal Molin, D.C., Duarte Ribeiro, J.L., 2010. Mechanical properties modeling of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*. 24, 421-430. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.011

- Cachim, P.B., 2009. Mechanical properties of brick aggregate concrete. *Construction and Building Materials*. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.023
- CEDEX, 2014. Centro de Estudios y Experimentación de Obra Pública -Ministerio de Fomento. Gobierno de España.: Catálogo de residuos utilizables en construcción. Residuos de construcción y demolición: 1–50 [online]. www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/35/residuos-de-construccion-y-demolicion/ último acceso 15 enero 2023.
- Chang, T.C., You, S.J., Yu, B.S., Chen, C.M., Chiu, Y.C., 2009. Treating high-mercury-containing lamps using full-scale thermal desorption technology. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 967–972. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.129
- Cogar, M.J., 1992. Lamp Reclamation Process. United States Patent, US 5.106.598. <https://patents.justia.com/patent/5106598>
- Comunidad de Madrid 2006. Plan Regional de Residuos de Construcción y Demolición (2006-2016). [online]. www.comunidad.madrid/transparencia/sites/default/files/plan/document/237_21_0_plan_regional_rcd_0.pdf último acceso 21 enero 2023.
- Debieb, F., Kenai, S., 2008. The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete. *Construction and Building Materials*. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.12.013
- Dos Santos, E.J., Herrmann, A.B., Vieira, F., Sato, C.S., Corrêa, Q.B., Maranhão, T.A., Tormen, L., Curtius, A.J., 2010. Determination of Hg and Pb in compact fluorescent lamps by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*. 96, 27-31. doi.org/10.1016/j.microc.2010.01.012
- Du, H., Tan, K.H., 2017. Properties of high volume glass powder concrete. *Cement and Concrete Composites*. 75, 22–29. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.10.010
- Durao, W., Andrevia de Castro, C., Carvalhinho Windmöller, C., 2008. Mercury reduction studies to facilitate the thermal decontamination of phosphor powder residues from spent fluorescent lamps. *Waste Management*. 28, 2311–2319. doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.011
- Evangelista, L., de Brito, J., 2007. Mechanical behavior of concrete made with fine recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 29, 397-401. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.004
- Frías, M., Villar, E., Savastano, H., 2011. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Composites*. 33, 490-496. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.003
- Frías, M., Savastano, H., Villar, E., Sánchez de Rojas, M.I., Santos, S., 2012. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. *Cement and Concrete Composites*. 34, 1019-1023. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.05.005
- García Ten, F.J., 2005. Descomposición durante la cocción del carbonato cálcico contenido en el soporte crudo de los azulejos. Tesis de doctorado. Departamento de Ingeniería Química, Universitat Jaume I, Castelló, España. <http://hdl.handle.net/10803/10387>

- Guo. H., Shi. C., Guan. X., Zhu. J., Ding. Y., Ling. T., Zhang. H., Wang. Y., 2018. Durability of recycled aggregate concrete – A review. *Cement and Concrete Composites*. Volume 89, May 2018, Pages 251-259. doi.org/10.3151/jact.11.347
- Guerra, I., Vivar, I., Llamas, B., Juan, A., Moran, J., 2009. Eco-efficient concretes: The effects of using recycled ceramic material from sanitary installations on the mechanical properties of concrete. *Waste Management*. doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.018
- Hakan, E., 2016. Utilisation of crushed floor and wall tile wastes as aggregate in concrete production. *Journal of Cleaner Production*. doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.003
- Halicka, A., Ogrodnik, P., Zegardlo, B., 2013. Using ceramic sanitary ware waste as concrete. *Construction and Building Materials*. 48, 295-305. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.063
- Hispalyt 2021. Estadísticas del sector 2021. Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida (Hispalyt) www.hispalyt.es/es/estadisticas/estadisticas-del-sector último acceso enero 2023.
- IRP UN (2020). Resource Efficiency and Climate Change: Material Efficiency Strategies for a Low-Carbon Future. Hertwich, E., Lifset, R., Pauliuk, S., Heeren, N. A report of the International Resource Panel. United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya. www.resourcepanel.org/reports/resource-efficiency-and-climate-change último acceso 29 enero 2023
- Islam, G.M.S., Rahman, M.H., Kazi, N., 2016. Waste glass powder as partial replacement of cement for sustainable concrete practice. *International Journal of Sustainable Built Environment*. dx.doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2016.10.005
- Ismail, Z.Z., Al Hashmi, E.A., 2009. Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete. *Waste Management*. 29, 655-659. doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.012
- Jang, M., Hong, S.M., Park, J.K., 2005. Characterization and recovery of mercury from spent fluorescent lamps. *Waste Management*. 25, 5–14. doi.org/10.1016/j.wasman.2004.09.008
- Kourtí, I., Amutha Rani, D., Deegan, D., Boccaccini, A.R., Cheeseman, C.R., 2010. Production of geopolymers using glass produced from DC plasma treatment of air pollution control (APC) residues. *Journal of Hazardous Materials*. 176, 704-709. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.089
- Lavat, A.E., Trezza, M.A., Poggi, M., 2009. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Management*. 29, 1666-1674. doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.019
- Novais, R.M., Ascensão, G., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., 2016. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. *Waste Management*. 52, 245-255. doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.003
- Mas, M.A., Monzo, J., Payá, J., Reig, L., Borrachero, M.V., 2016. Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement. *Advances in Cement Research*. 28 (4), 221-232. doi.org/10.1680/jadcr.15.00021
- Medina, C., Juan, A., Sánchez-de-Rojas, M.I., Morán, J.M., Guerra, M.I., 2011. Characterization of concrete made with recycled aggregate from ceramic sanitary ware. *Materiales de Construcción*. doi.org/10.3989/mc.2011.59710

- Medina, C., Frías, M., Sánchez-de-Rojas, M.I., 2012. Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate. *Construction and Building Materials*. 31, 112-118
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.075
- Medina, C., Banfill, P.F.G., De Rojas, M.I.S., Frías, M., 2013. Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste. *Construction and Building Materials*. 40, 822-831.
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.112.
- Medina, C., Zhu, W., Howing, T., Sánchez de Rojas, M.I., Frías, M., 2014. Influence of mixed recycled aggregate on the physical-mechanical properties of recycled concrete. *Journal of Cleaner Production* 68, 216-225. doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.002
- Meyer, C., 2009. The greening of the concrete industry. *Cement and Concrete Composites*. 31, 601–605. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.010
- MITECO 2021. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO), I Plan de Acción de Economía Circular 2021-2023. Consejo de ministros 25.5.2021. www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/plan_accion_eco_circular_def_nipo_tcm30-529618.pdf
última consulta 21 enero 2023.
- Pacheco-Torgal, F., Jalali, S., 2010. Reusing ceramic wastes in concrete. *Construction and Building Materials* 24, 832-838. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.023
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V., 1999. Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R): An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. *Cement and Concrete Research*. 29, 1773-1779.
[doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00164-7)
- Payá, J., Borrachero, M.V., Monzó, J., Peris-Mora, E., Bonilla, M., 2002. Long term mechanical strength behaviour in fly ash / Portland cement mortar prepared using processed ashes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 77, 336-344.
doi.org/10.1002/jctb.580
- Pereira de Oliveira, L.A., Castro-Gomes, J.P., Santos, P.M.S., 2012. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Construction and Building Materials*. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110
- Pogrebnaia, V.L., Pronina, N.P., Strizhov, N.K., Tsymbal, E.P., Poluljakhova, N.N., 1998. Method of Mercury Recovery from Luminescents Lamps, Patente RU 2.116.368.
- 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 and Concrete Composites*. 30 (9), 798–805.
doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003
- Puertas, F., García Díaz, I., Palacios, M., Gazulla, M.F., Gómez, M.P., Orduña, M., 2010. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. *Cement and Concrete Composites*. 32, 175-186. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011
- RAEE, 2020. Resolución de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental por la que se publican los objetivos mínimos estatales y autonómicos de recogida separada de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) para el año 2020. www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-

- [gestion-residuos/resolucionobjetivosrecogidaraeeestatalautonomico2020_tcm30-507902.pdf](#), último acceso 25 de mayo de 2020.
- Raposo, C., Carvalhinho, C., Alves, W., 2003. Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release análisis. *Waste Management*. 23, 879–886.
[doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00089-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00089-8)
- RCDA, 2015. Informe de Producción y Gestión de Residuos de Construcción y Demolición (RCD) en España, Asociación Española de Reciclaje de Residuos de Construcción y Demolición, www.rcdasociacion.es/images/documents/Informe-RCDA-11-15.pdf. último acceso 2 de octubre de 2017.
- RCDA, 2020. Informe de Producción y Gestión de Residuos de Construcción y Demolición (RCD) en España Resumen del periodo 2016-2020, Asociación Española de Reciclaje de Residuos de Construcción y Demolición, [online] <https://rcdasociacion.es/wp-content/uploads/2021/12/Informe-produccio%CC%81n-2020-RCDA.pdf>. último acceso 10 de enero de 2023.
- Reig, L., Tashima, M. M., Soriano, L., Borrachero, M. V., Monzó, J., Payá, J., 2013a. Alkaline Activation of Ceramic Waste Materials, *Waste and Biomass Valorization* 4, 729–736.
doi.org/10.1007/s12649-013-9197-z
- Reig, L., Tashima, M.M., Borrachero, M.V., Monzó, J., Cheeseman, C.R., Payá, J., 2013b. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste, *Construction and Building Materials* 43, 98-106. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031
- Reig, L., Soriano, L., Borrachero, M.V., Monzó, J., Payá, J., 2014a. Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware. *Construction and Building Materials* 63, 214-222.
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.023
- Reig, L., Soriano, L., Borrachero, M.V., Monzó, J., Payá, J., 2014b. A New Binder from the Alkali Activation of Ceramic Sanitary-ware Waste. In 34th Cement and Concrete Science Conference, 14-17 September 2014, Sheffield, United Kingdom.
- Rey-Raap, N., Gallardo, A., 2012. Determination of mercury distribution inside spent compact fluorescent lamps by atomic absorption spectrometry. *Waste Management* 32, 944-948. doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.001
- Rey-Raap, N., Gallardo, A., 2013. Removal of mercury bonded in residual glass from spent fluorescent lamps. *Journal of Environmental Management* 115, 175-178.
doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.012
- Rambaldi, E., 2021 Pathway towards a high recycling content in traditional ceramics. *Ceramics* 2021, 4, 486-501 doi.org/10.3390/ceramics4030036
- Santos, E.J., Herrmann, A.B., Vieira, F., Satie Sato, C., 2010. Determination of Hg and Pb in compact fluorescent lamp by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal* 96, 27–31.
doi.org/10.1016/j.microc.2010.01.012
- Senthamarai, R.M., Manoharan, P.D., Gobinath, D., 2011. Concrete made from ceramic industry waste: Durability properties. *Construction and Building Materials* 25, 2413-2419. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.049
- Serpa, D., Santos Silva, A., De Brito, J., Pontes, J., Soares, D., 2013. ASR of mortars containing glass. *Construction and Building Materials* 47, 489–495.
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.058

- Shi, C., Jiménez, A.F., Palomo, A., 2011. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research* 41, 750–763. doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016
- Silva, J., de Brito, J., Veiga, R., 2008. Fine ceramics replacing cement in mortars. Partial replacement of cement with fine ceramics in rendering mortars. *Materials and Structures* 41, 1333-1344. doi.org/10.1617/s11527-007-9332-z
- Tavakoli, D., Heidari, A., Karimian, M., 2013. Properties of concretes produced with waste ceramic tile aggregate. *Asian Journal of Civil Engineering* 14 (3), 369-382. www.researchgate.net/publication/285660021_Properties_of_concretes_produced_with_waste_ceramic_tile_aggregate
- UE, 1999. Unión Europea. Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 16 de julio de 1999, núm 182, pp. 1-19. www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-1999-81425
- UE, 2003. Unión Europea. Decisión 2003/33/CE del Consejo, de 19 de diciembre de 2002, por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 16 de enero de 2003, núm 11, pp. 27-49. www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2003-80049
- UE, 2012. Unión Europea. Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de julio de 2012, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). *Diario Oficial de la Unión Europea*, 24 de julio de 2012, núm 197, pp. 38-71. www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2012-81320
- UE, 2011. Unión Europea. Directiva 2011/65/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de junio de 2011, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *Diario Oficial de la Unión Europea*, 1 de julio de 2011, núm 174, pp. 88-110. www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2011-81307
- UE, 2019. Unión Europea. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las regiones. “El Pacto Verde Europeo”. Bruselas 11.12.2019 COM(2019) 640 final <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?qid=1576150542719&uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN> último acceso enero 2023
- UE, 2020a. Unión Europea. Circular Economy - Principles for Building Design. 20/2/2020 GROW.DDG1.C.4 <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/39984?locale=es> último acceso enero 2023
- UE, 2020b. Comisión Europea. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico Social Europeo y al Comité de las Regiones. “Nuevo Plan de acción para la economía circular por una Europa más limpia y más competitiva”. Bruselas, 11.3.2020 COM(2020) 98 final. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0018.02/DOC_1&format=PDF último acceso enero 2023
- Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C., 2007. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials*. A139, 506–513. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044

- Xiao, J., Lu, D., Ying, J., 2013. Durability of Recycled Aggregate Concrete: An Overview Journal of Advanced Concrete Technology. doi.org/10.3151/jact.11.347
- Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G., Dondi, M., 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties. J. Non-Cryst. Solids 357, 3251–3260. doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020
- Zanelli, C.; Conte, S.; Molinari, C.; Soldati, R.; Dondi, M. 2021. Review Waste Recycling in ceramic tiles: a technological outlook. Resources, Conservation & Recycling, 168, 105289. doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105289



Effect of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware recycled aggregates on structural concrete properties

Effect of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware recycled aggregates on structural concrete properties

A.M. Pitarch¹, L. Reig¹, A.E. Tomás¹, F.J. López¹

¹*Department of Mechanical Engineering and Construction, Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, Spain*

Corresponding author: L. Reig, lreig@uji.es; ID orcid.org/0000-0001-5683-2779

Phone: +34 964 729161; Fax: +34 964 728106

E-mail addresses: lreig@uji.es, pitarcha@uji.es, atomas@uji.es, franlopezarquitect@gmail.com

Abstract

In this paper, tile ceramic waste (TCW), red clay bricks (RCB) and ceramic sanitaryware (CSW) were used as the partial replacement (14-30 wt.%) of natural limestone aggregates to produce structural concrete. The natural and recycled aggregates were characterised, and the strength and density of the hardened concrete were investigated after 7 and 28 curing days at room temperature. The TCW concrete obtained the best compressive strength results (strength gain of up to 7% with 20 wt.% waste after 28 curing days). The mechanical properties of the CSW recycled concrete were similar to those of traditional samples, and slightly diminished with curing time and aggregate substitution, with a maximum strength loss of 5.77% for the 30 wt.% replacement. Although the RCB concrete presented the greatest strength loss (up to 18.4% after 7 curing days), it exhibited the best improvement of the strength with curing time, which resulted in a strength loss of only 11% in the 30 wt.% RCB concretes cured for 28 days. These results demonstrate the feasibility of using TCW and CSW as recycled aggregates in structural concrete production without significantly affecting the developed recycled concrete's compressive strength.

Keywords: Recycled concrete; recycled aggregates; ceramic tiles; red clay brick; ceramic sanitaryware; physico-mechanical properties.

2.1. Introduction

In recent years, concern about the environment has progressively increased. Thus, it is important that the construction industry sector pays attention to this matter given the large amounts of waste it generates. According to the data provided by the Spanish Association of Recycling of Construction and Demolition Waste (RCDA, 2015), it is estimated that 14,862,442 tonnes of construction and demolition waste (CDW) were produced in Spain in year 2015, which implies approximately 0.32 tonnes per inhabitant/year. CDW is selected and classified in recycling plants. As explained by the RCDA, the vast majority of the 74 recycling plants analysed in (RCDA, 2014) followed these processes to produce recycled aggregates from CDW: admission control, classification and first separation (stone materials such as concrete, bricks or ceramics are separated from the non-stone ones, like wood, steel or plastics; this can be done manual or mechanically), grinding (reducing particle size, with separation of ferrous materials), cleaning (by air or water) and screening (separation of particles by particle size ranges). Recycling plants present a wide variation of processes, equipment and technical characteristics, which may vary from simple mobile crushing units to installations with different production lines and cleaning systems. This implies that a wide range of recycled aggregates, with different qualities, may be produced.

The recycled aggregates to be used in structural concrete require a more intensive classification (to obtain a more homogeneous material), and cleaning (to reduce the content of non-stone materials and contaminants). According to the data reported in (CEDEX, 2014), although 80% of construction and demolition waste is composed of ceramic materials, e.g., bricks and concrete, only 17% is recycled and the remaining 83% is simply dumped. Ceramic waste is not only generated during building processes (54% of construction and demolition waste) (CEDEX, 2014), but is also produced by the ceramic industry. As previously reported in (Reig et al., 2013a), the Spanish production of structural ceramics (bricks, etc.) reached a maximum of almost 30 million tons in 2006, which progressively diminished to the 7.7 million tons recorded in 2010. Similarly, 9,515 million m² of ceramic tiles were produced worldwide in 2010, of which 3.8% were manufactured by the Spanish industry, which ranked seventh in the list of manufacturers. According to the data provided by Stock (2014), 420 million m² of tiles were produced in Spain in 2013, which respectively represents 34.6% and 3.5% of production in Europe and the world. As explained by Medina et al. (Medina et al., 2012), Spain was the world leader of ceramic sanitaryware production in 2008, e.g., washbowls, lavatory pans or bidets. Indeed 5-7% of the 7 million produced pieces were rejected for sale due to product requirements and technical considerations. As Halicka et al. (2013) point out, the biodegradation period of ceramics is very long, possibly up to 4,000 years. This, together with the increased demand for environmentally responsible construction, means that it is necessary to seek alternatives to reuse and evaluate ceramic waste materials.

The scientific community, together with the ceramic industry, have done studies to reuse ceramic waste in cement and concrete production. Some of this research has been conducted by Pereira de Oliveira et al. (2012) and Pacheco-Torgal and Jalali (2010), who have analysed the use of ceramic materials as pozzolanic admixtures. Authors like Puertas et al. (2008, 2010) have studied the suitability of red and white fired waste tiles to produce portland cement clinker. Alternative binders have been developed by the alkali-activation of bricks or porcelain stoneware tiles in the studies by Reig et al. (2013a, 2013b). Ceramic materials have also been used as recycled aggregates in concrete production. As observed by Xiao et al. (2013) and Alves et al. (2014), this alternative diminishes the amount of waste deposited in dumps or landfills, and reduces the amount of natural resources used. Additionally, no special processing is required as the applied concrete-producing technology is the same as that of natural aggregates. Although the Spanish Structural Concrete Code contemplates the use of recycled aggregates (EHE-08, Annexe 15) (EHE-08, 2008), it considers only those that originate from healthy or high-strength structural concrete, and recommends replacing maximum 20 wt.% of natural gravel.

Reusing ceramic materials as recycled aggregates in concrete is not a new research area in concrete technology. As summarised in (Table 2.1), many good references exist on using ceramic waste materials as an admixture or completely replacing fine or coarse fractions of traditional aggregates. As Kisku et al. (2017) and Elchalakani and Elgaali (2012) observed, the effect of recycled aggregates on strength depends mainly on the quality of the recycled material rather than on its quantity. This has been confirmed by the different results reported in the literature since. Some studies (Alves et al., 2014; Brito et al., 2005; Medina et al., 2014) have indicated that substituting natural aggregates for ceramic waste generally diminishes concrete compressive strength. Other works have reported that mechanical properties do not vary significantly with the use of ceramic waste aggregates (Ismail and Al-Hashmi, 2009; Evangelista and de Brito, 2007), or even improve when waste is added (Cachim, 2009; Malešev et al., 2010; Medina et al., 2011, Torkittikul and Chaipanich, 2010; Zhou and Chen, 2017). Such variations in previously reported literature results suggest that in order to entirely embrace ceramic waste materials for their use as recycled aggregates in

concrete production, it is necessary to fully understand the properties of the recycled concrete being developed.

Table 2.1 Literature review on the use of recycled aggregates in concrete

Author and reference	Year	Waste	Replacement, %	
			Fine	Coarse
Zhou and Chen (2017)	2017	Recycled concrete	-	0 to 100
Suárez-González et al. (2017)	2017	Ceramic pieces from ventilation conducts	0, 20, 35, 50, 70 and 100	
Faella et al. (2016)	2016	Recycled concrete	0, 30, 60 and 100	
Hakan Elçi (2016)	2016	Floor and wall tiles	100	100
Medina et al. (2016)	2016	Sanitaryware	-	20 and 25
Etxeberria and Vegas (2014)	2014	Construction and demolition and brick waste	0, 10, 20, 35 and 50	-
Alves et al. (2014)	2014	Bricks and sanitaryware	0, 20, 50 and 100	-
Medina et al. (2014)	2014	Construction and demolition waste	-	25 and 50
Tavakoli et al. (2013)	2013	Ceramic tiles	0, 25, 50, 75 and 100	0, 10, 20, 30 and 40
Halicka et al. (2013)	2013	Sanitaryware	100	100
Medina et al. (2011, 2012)	2011 2012	Sanitaryware	-	15 to 25
Gonzalez-Corominas et al. (2016)	2016	Precast concrete Construction and demolition waste	15 and 30	20, 50 and 100
Malesev et al. (2010)	2010	Concrete	-	0, 50 and 100
Bezerra Cabral et al. (2010)	2010	Construction and demolition waste	Up to 100	Up to 100
Torkittikul and Chaipanich (2010)	2010	Ceramic earthenware	0, 10, 20, 30, 40, 50, and 100	-
Guerra et al. (2009)	2009	Sanitaryware	-	3 to 9
Cachim (2009)	2009	Brick	-	50 and 100
Ismail and Al Hashmi (2009)	2009	Glass	10 to 20	-
Debieb and Kenai (2008)	2008	Brick	0, 25, 50, 75 and 100	0, 25, 50, 75 and 100
Etxeberria et al. (2007)	2007	Concrete	-	0, 25, 50 and 100
López et al. (2007)	2007	Ceramic industry	10 to 50	-
Evangelista and de Brito (2007)	2007	Concrete	0 to 100	-
Brito et al. (2005)	2005	Clay bricks	-	Up to 100
Khatib (2005)	2005	Brick	25 to 100	-
Limbachiya (2004)	2004	Construction and demolition waste	-	0 to 100
Park et al. (2004)	2004	Glass	0 to 70	-

This study analyses the properties and suitability of different ceramic waste materials (tiles, red clay brick and ceramic sanitaryware) as a recycled aggregate in structural concrete production. Although some of the above-discussed studies have been conducted on concrete with incorporated recycled ceramic aggregates, very few works maintain the workability of concrete, which renders directly comparing the obtained results inadvisable as different workability levels may not offer the same range of applications. Very few studies have simultaneously compared the use of various types of ceramic materials as recycled aggregates. Alves et al. (2014) evaluated the effect of recycled bricks and sanitaryware as fine ceramic aggregates (replacement ratios of 0-100%) on concrete's mechanical properties. They concluded that the recycled concrete produced with crushed bricks exhibited adequate structural performance, but the concrete prepared with fine sanitaryware aggregates performed poorly compared to the reference concrete (RC). Pacheco-Torgal and Jalali (2010) also used different types of ceramic wastes (bricks, stoneware tiles and sanitaryware) to partially replace cement with ceramic powder and natural aggregates with crushed ceramic. They concluded that both recycled concretes developed with 100% ceramic sand and those made replacing the natural granite gravel by coarse ceramic aggregates, presented higher compressive strength results than traditional concrete. However, it is unclear whether recycled sand or gravel was composed of a combination of the different ceramic materials used in the study or only one of them. This experimental programme intends to bridge these gaps by investigating the feasibility of incorporating ceramic tiles, bricks and sanitaryware as a partial substitute of natural aggregates into structural concrete production. The characteristics of natural and recycled aggregates, and the influence of the type and amount of ceramic waste on fresh and hardened concrete's properties, were analysed.

2.2. Material and Methods

2.2.1. Materials used

Natural limestone and three different types of ceramic waste materials were used as aggregates in the present study. The tile ceramic waste (TCW) was provided by ceramic tiles companies and contained different types of tiles, e.g., stoneware and porcelain stoneware tiles. The red clay brick (RCB) waste and ceramic sanitaryware (CSW) pieces, such as basins and lavatory pans, were taken from dumps filled with construction waste. Two different granulometric TCW fractions were supplied and were used as received. The RCB and CSW wastes were broken with a hammer and crushed in a jaw crusher BB200 (Retsch) to obtain a granular material. Crushed particles were sieved through 4 mm and 16 mm openings to prepare two different granulometric fractions for each waste material (0/4 and 4/16). Three different granulometric fractions were used for the natural limestone aggregate (10/20, 4/11 and 0/4 mm). The morphology of the TCW, RCB and CSW coarse recycled aggregates (4/16) is shown in Fig. 2.1. All the materials presented irregular particles with sharp edges. The CSW aggregates exhibited the smoothest surface, whereas brick particles had a rough surface, which was attributed to their greater porosity.



Fig. 2.1 The ceramic waste used as a recycled aggregate. Coarse fraction: **a)** tile ceramic waste, TCW; **b)** red clay brick, RCB; **c)** ceramic sanitaryware, CSW

Portland cement type CEM II/A-V 42.5 R, which complied with European Standard UNE-EN 197-1, was provided by the company Elite Cementos S.L. (Grao de Castellón, Spain). Tap water was used to prepare and cure the developed concrete. A polymeric superplasticiser in an aqueous solution (SIKA SKM230) was used in the prepared mixes.

2.2.2. Characterisation of aggregates

The test methods employed in this study to characterise the natural and recycled aggregates, together with the applied standards, are summarised in (Table 2.2).

The particle shape index (SI) indicates the percentage of particles with a length to thickness ratio higher than 3 (non-cubic particles). The material was sieved to determine the SI for granulometric fractions 4/8 and 8/16 mm. The average percentage of non-cubic particles was determined according to (Eq. 1):

$$SI(\%) = \frac{V_{4/8} * SI_{4/8} + V_{8/16} * SI_{8/16}}{V_{4/8} + V_{8/16}} \cdot 100 \quad (1)$$

where $V_{4/8}$ and $V_{8/16}$ were the percentages of particles of granulometric fractions 4/8 and 8/16 mm, respectively (per unit); $SI_{4/8}$ and $SI_{8/16}$ were the SI of granulometric fractions 4/8 and 8/16 mm, respectively.

The chemical composition of the recycled aggregates was determined by X-ray fluorescence (XRF) in a Philips Magix Pro spectrometer.

Table 2.2 The test methods and standards used to characterise the natural and recycled aggregates

Property	Test	Standard	Aggregates	
			Coarse	Fine
Particle size distribution	Sieve analysis	UNE-EN 933-1	X	X
Percentage of fines (<0.063 mm)	Sieve analysis	UNE-EN 933-1	X	X
Assessment of fines	Sand equivalent	UNE-EN 933-8	-	X
Specific weight	Pycnometer	UNE-EN 1097-7	-	X
Specific weight	Water displacement	UNE-EN 1097-6	X	-

Loose bulk density	Mass per Volume	UNE-EN 1097-3	X	X
Water absorption	Sand absorption cone	UNE-EN 1097-6	-	X
Water absorption	Water immersion	UNE-EN 1097-6	X	-
Resistance to wear	Micro-Deval	UNE-EN 1097-1*	X	-
		UNE 83-115-89**	-	X
Particle shape	Measure particle dimensions	UNE-EN 933-4	X	

* 500 g material, 5 kg stainless steel balls, 2.5 kg water, 12,000 revolutions at 100±5 rpm

**500 g material, 2.5 kg stainless steel balls, 2.5 kg water, 1,500 revolutions at 100±5 rpm

2.2.3. Composition of concrete mixes

The purpose of the study was to produce a concrete with a target mean strength of 30 MPa and an average workability of 50±10 mm, defined by the slump test. To investigate the influence of recycled aggregates on the properties of the fresh and hardened concretes, cement content (320 kg/m³), the effective water to cement ratio (w/c = 0.55) and the amount of superplasticiser (0.6% of cement weight) were constant in all the designed concretes, and only the type and amount of ceramic waste used to replace the natural aggregates varied. The prepared concretes complied with the requirements set out in 'Chapter 37.3. Durability of Concrete' of the Spanish Structural Concrete Code (EHE-08, 2008), where a maximum w/c ratio of 0.55 and minimum 300 kg/m³ of cement are specified to ensure the durability of reinforced concrete to be used in normal environments with medium humidity (designed as IIb in Table 8.2.2 of EHE-08). A concrete with no ceramic waste (Reference Concrete, RC) was prepared for comparison purposes. The RC concrete combined three different granulometric fractions of the limestone aggregates (41.2% coarse, 14% medium, 44.8% fine). The natural coarse fraction was not replaced with recycled aggregates because it was not possible to prepare regular particles bigger than 10 mm due to the thickness of the ceramic aggregates used was less than 1 cm. Percentages of substitution of the natural for recycled aggregates of 14%, 20% and 30% were used (in weight). As reported in Table 2.3, the 14% substitution comprised the medium-sized limestone particles. Further replacements of the natural aggregates (20% and 30%) were selected to also investigate the partial substitution of natural sand.

To maintain the level of workability, the total water to cement ratio was adjusted in each concrete mix according to the amount of recycled aggregates and their water absorption. Water was added to the ceramic particles before being mixed with the binding paste. Although the total amount of water added to the system increased, the effective amount of water (that used in the hydration process of cement, defined in UNE EN 206-1 as the total amount, minus that absorbed by aggregates) was kept constant. The substitution percentages, together with the designation of the developed mixes, the total and effective w/c ratios (total one indicated in parentheses, (w'/c)) of the developed mixes, are summarised in Table 2.3.

Table 2.3 Concrete mix proportions

Aggregate Material	Substitution %	Designation	Cement kg/m ³	Effective w/c	Total (w'/c)	Natural limestone kg/m ³			Recycled ceramic kg/m ³	
						10/20	4/11	0/4	4/16	0/4
Limestone	0	RC			0.60	288	927	0	0	
Tile Ceramic waste	14	TCW14			0.68		927		0	
	20	TCW20			0.70	0	871	288	56	
	30	TCW30			0.74		779		148	
Red Clay Brick	14	RCB14	320	0.55	0.76	852	927		0	
	20	RCB20			0.82	0	871	288	56	
	30	RCB30			0.92		779		148	
Ceramic Sanitary-ware	14	CSW14			0.61		927		0	
	20	CSW20			0.61	0	871	288	56	
	30	CSW30			0.61		779		148	

2.2.4. Preparation and characterisation of concrete

Concretes were mixed according to Standard BS 1881-125:2013. Fresh concrete workability was examined by the slump cone test in accordance with Standard UNE EN 12350-2. Samples were demoulded after being cured for 24 h and were placed in a temperature and humidity-controlled chamber at 20°C and 98% relative humidity until the testing age was reached. The density and compressive strength of the concrete samples were determined after 7 and 28 curing days. Cylindrical samples (15 cm diameter, 30 cm height) were used to assess compressive strength, which was tested according to Standard UNE EN 12390-3 in an Ibertest MEH-3000 PT/W testing machine. The results are also presented in terms of the relative strength (RS) and strength gain (SG, %). The RS (%) is the ratio between the strength of the recycled aggregate concrete and that of the RC, and the SG (%) compared to the RC was calculated according to (Eq. 2).

$$G(\%) = \frac{\sigma_{CW} - \sigma_{RC}}{\sigma_{RC}} \cdot 100 \quad (2)$$

where σ_{CW} is the compressive strength of the concrete that contained ceramic waste, and σ_{RC} is the compressive strength of the RC.

2.3. Results and Discussion

2.3.1. Aggregate properties

2.3.1.1. Chemical composition of ceramic aggregates

The chemical composition of the ceramic waste materials is presented in (Table 2.4). All the ceramic wastes presented high levels of SiO₂ and Al₂O₃, together with moderate amounts of CaO, Fe₂O₃ and K₂O. The CSW had the highest SiO₂ and Al₂O₃ contents (89.6 wt.%, the sum) and the smallest amounts of CaO (1.2 wt.%) and iron oxide (1.3 wt.%), whereas RCB contained the biggest quantities of these compounds (CaO, Fe₂O₃, MgO). High

SiO₂ and Al₂O₃ contents (88%, the sum) have also been previously reported by Pacheco-Torgal and Jalali (2010) for CSW waste, used both as pozzolan and to replace traditional aggregates in concrete production. Similarly, the chemical composition of the TCW came close to that previously recorded by Tavakoli et al. (2013) for the ceramic tiles (68.85 SiO₂, 18.53% Al₂O₃ and 4.81% Fe₂O₃) used to replace coarse and fine aggregates in recycled concrete. Similar values have also been found by Puertas et al. (2010) for red and white tiles (66.0% SiO₂, 14.2% Al₂O₃, 3.31% Fe₂O₃ and 6.1% CaO) used as alternative raw materials to produce portland cement. However, slightly higher silica contents have been published by Hakan (2016) for wall and floor tiles used as recycled aggregates in concrete production, where values came close to 70% SiO₂, 15% Al₂O₃, 2% Fe₂O₃ and 3.3% CaO.

Table 2.4 Chemical composition of the TCW, wt.%.

	TCW	RCB	CSW
Al ₂ O ₃	18.6	16.6	23.6
SiO ₂	61.2	49.9	66.0
CaO	5.8	9.7	1.2
MgO	1.8	5.5	0.7
K ₂ O	3.3	4.4	2.9
Fe ₂ O ₃	5.0	6.5	1.3
SO ₃	0.09	3.3	0.07
LOI*	0.7	2.4	0.3
Other	3.5	1.7	4.0

* Determined at 1,000°C

2.3.1.2. Particle size distribution of aggregates

The particle size distribution curves of the natural and recycled aggregates are plotted in (Fig. 2.2). The limestone aggregates presented the coarsest and finest particle size distributions, and the granulometric curves of the recycled aggregates fell in between. The TCW (0/4) presented a larger amount of particles < 1 mm compared with the fine fractions of the RCB and CSW recycled aggregates. The coarse CSW aggregates (4/16) had the highest percentage of particles bigger than 8 mm (≈44%). This percentage was 22% and 35% for the RCB and TCW coarse aggregates, respectively. Limestone, RCB and CSW gravel did not contain particles smaller than 2 mm, and only the TCW gravel presented particles within the 2-0.125 mm range.

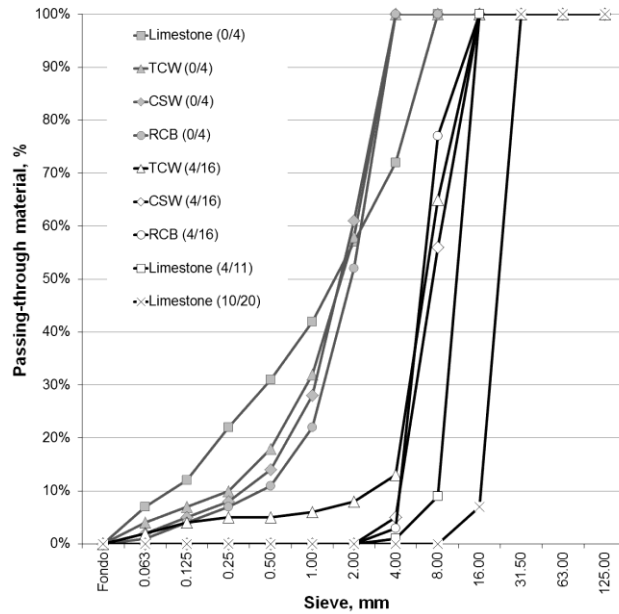


Fig. 2.2 Grading curves of aggregates

The fineness grading modulus (FM), the percentage of fines and the quality of fine particles (sand equivalent test) determined for each material used as aggregate and granulometric fraction (D/d), are summarised in Table 2.5. These results complete and corroborate the particle size distribution curves. The coarse limestone aggregates obtained the highest FM values (7.92 and 6.89 for the 10/20 and 4/11 fractions, respectively). The CSW gravel, which contained the highest percentage of particles > 8 mm of all the recycled aggregates, presented an FM value of 6.38. On the contrary, an FM value of 5.95 was obtained for the recycled TCW gravel, which is attributed to its relatively large amount of particles below 2 mm. The smallest grading modulus obtained for the natural sand (3.64) corroborated the smaller size of the 0/4 limestone particles. A close value was recorded for the TCW sand (3.76), which progressively increased up to the 4.04 FM value obtained for the RCB sand, the coarsest of all the fine aggregates.

The TCW gravel contained a considerable amount of fine particles (1.98% below 0.063 mm) compared with the other coarse aggregates used (0.01 to 0.03%). Similarly, the limestone sand presented a larger quantity of fine particles (6.50%) compared with the recycled sand (1.11% to 3.71%). All the values, except that presented by the TCW (4/16), complied with the specifications set by the Spanish Structural Code for Concrete (EHE-08, 2008) for natural aggregates to be used in structural concrete (Table 28.4.1.a) as they were lower than 1.5% for gravel, 6% for non-limestone sand and 10% for limestone sand. The sand equivalent test results, all above 88 units, revealed that particles were clean and had a very low clay content. The obtained positive sand equivalent test results allow to use any of the studied aggregates in structural concrete placed under any environmental class related to the corrosion of reinforcements specified in Table 8.2.2 (general classes, e.g., non-aggressive, regular, marine or environments with chlorides) or the specific exposure classes defined in Table 8.2.3a (chemical, frost or erosion) of EHE-08 (2008). These results well agree with those previously reported by Debieb and Kenai for crushed brick used as a recycled aggregate in concrete (Debieb and Kenai, 2008), where a sand equivalent value of 84.02 was obtained for the ceramic aggregates.

Table 2.5 Grading curves of aggregates

Property	Coarse Aggregate					Fine Aggregate			
	Natural (10/20)	Natural (4/11)	Recycled (4/16)			Natural (0/4)	Recycled (0/4)		
			TCW	RCB	CSW		TCW	RCB	CSW
FM	7.92	6.89	5.95	6.19	6.38	3.64	3.76	4.04	3.84
Percentage of fine particles, wt. %	0.01	0.02	1.98	0.03	0.02	6.50	3.71	1.11	2.28
Sand equivalent	-	-	-	-	-	89	88	90	98

2.3.1.3. Particle size distribution of the combined aggregates

The particle size distribution of the different compositions of aggregates, according to the mix proportions indicated in Table 2.3 (Section 2.2.3), is plotted in (Fig. 2.3). The FM is indicated in parentheses. The different compositions presented close granulometric distributions and FM values, which varied within a narrow range (5.73 to 5.84). This minimised the influence of particle size variations on the developed recycled concrete characteristics. The higher FM value of the RC was attributed to its higher percentage of particles larger than 4 mm and 8 mm.

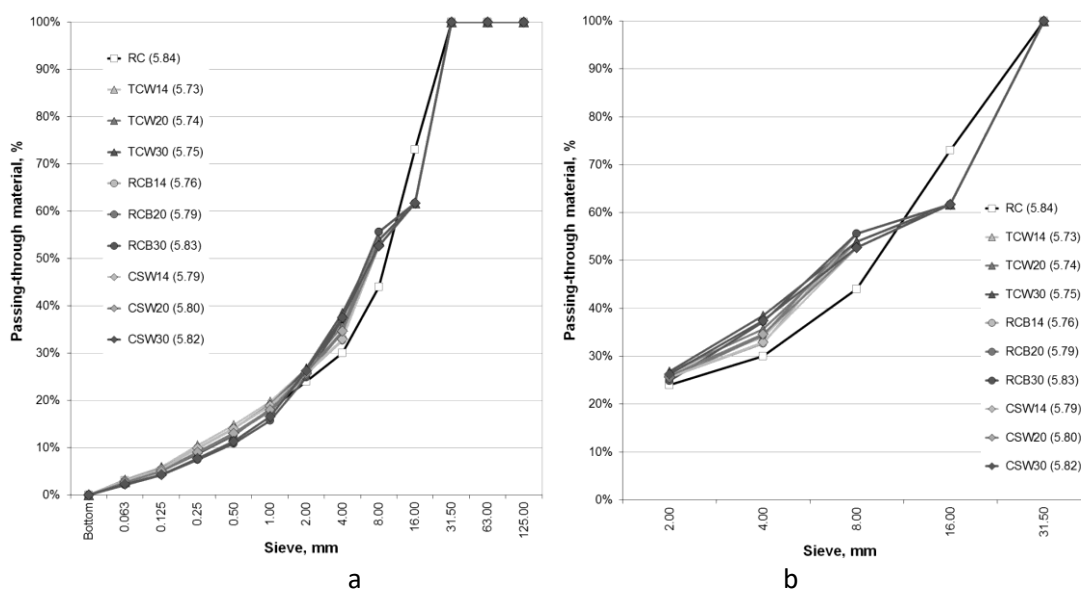


Fig. 2.3 Grading curves of the composition of aggregates: **a)** general view; **b)** magnification of the 2.00–31.50 mm area

2.3.1.4. Physico-mechanical properties of aggregates

The physico-mechanical properties of the natural and recycled aggregates are summarised in Table 2.6. The recycled ceramic aggregates presented close specific weight values, which ranged from 2,414 to 2,477 kg/m³ for the fine particles, and from 2,280 to 2,350 kg/m³ for the coarse fraction. These values were lower than those obtained for the natural limestone aggregates (2,790 and 2,780 kg/m³ for sand and gravel, respectively), which denotes a greater porosity of the ceramic particles. Similarly, the natural aggregates obtained higher loose bulk density values (1,698 and 1,530 kg/m³ for the fine and the

coarse fractions, respectively) than those shown by ceramic particles, which ranged from 1,056 to 1,422 kg/m³ for sand and from 966 to 1,265 kg/m³ for gravel. As all the materials were irregularly shaped, which implies similar voids between particles, differences were attributed to the heavier specific weight of the natural particles. These results agree with the higher water absorption values generally obtained for the recycled aggregates compared with the natural particles. The water absorption results widely varied depending on the ceramic material and ranged from 0.69-15.76% and from 1.83-18.31% for the recycled sand and gravel, respectively. The RCB recycled aggregates presented the highest water absorption values, whereas the results obtained for the CSW particles came close to those recorded for the natural limestone aggregates.

Our results are in line with previously reported literature data, where lower particle density and higher water absorption values have been recorded for other ceramic aggregates, such as crushed bricks (Cachim, 2009; Etxeberria and Vegas, 2015; Debieb and Kenai, 2008), ceramic tiles (Hakan, 2016) and sanitaryware (Halicka et al., 2013; Alves et al., 2014; Medina et al., 2011), compared to those of the natural aggregates. More specifically, Debieb and Kenai (2008) have reported specific weight values of 2,232 kg/m³ and 2,496 kg/m³ for gravel and sand obtained from crushed bricks, which were used to partially or totally replace limestone aggregates in concrete. Similarly to our obtained results, Alves et al. (2014) have published higher loose bulk density values for sanitaryware sand (1,319 kg/m³) than for brick aggregates (1,032 kg/m³). The water absorption value obtained for the recycled brick gravel (18.31%) is also similar to the values previously reported by Cachim (2009) for two different brick types (15.81% and 18.91%), which were used to replace 15% and 30% of natural coarse aggregates. Our results also fall in line with those previously obtained by Etxeberria and Vegas (2015) for fine brick waste (14.72%), which was used to replace limestone sand. Slightly lower water absorption values have been reported by Alves et al. (2014) for brick (12.2%) and sanitaryware (0.2%) aggregates used to replace natural sand. The CSW water absorption values obtained in our study came close to those previously reported by Halicka et al. (2013) for CSW (1.53%), which was used as the only concrete aggregate to replace natural sand and gravel. Slightly lower values were obtained in other studies (Medina et al., 2011; Medina et al., 2016) for CSW aggregates with a maximum particle size of 12.5 mm (0.55%).

The ceramic aggregates used herein presented relatively high water absorption values compared with different traditional natural aggregates, such as granite, basalt, quartz (absorption values within the 0.1-0.5% range) or limestone (0.3-1.5%) (Halicka et al., 2013). The limestone and CSW aggregates comply with the maximum water absorption value set by the Spanish Structural Concrete Code for natural aggregates to be used in structural concrete (5 wt.%, as defined in Chapter 6, Section 28.6, EHE-08) (2008). According to the Spanish Standard (Annexe 15, Section 28.6.1, EHE-08) (2008), recycled aggregates that present up to 7 wt.% water absorption can be used to replace a maximum of 20 wt.% of natural coarse aggregates, provided that the water absorption of natural aggregates is below 4.5 wt.%. When recycled particles are used to substitute more than 20 wt.% of natural gravel, the water absorption of the mixed aggregate (natural and recycled) should not exceed 5 wt.%.

As described in Section 2.2.2, resistance to wear tests were run following different standards for coarse and fine aggregates. A larger number of both revolutions and mass of stainless-steel balls was used for the coarse aggregates test. The CSW particles exhibited the lowest loss of mass after the Micro-Deval test (21.8% and 7.3% for the fine and the coarse particles, respectively), which denoted greater resistance to wear among the aggregates used herein. Similar resistance to wear values were recorded for the RCB, TCW

and limestone sands ($\approx 42\%$), whereas bigger differences were found among the coarse aggregates, with values ranging from 7.3% for the CSW recycled particles to 42.2% for the RCB waste. Our results for the CSW aggregates are consistent with those previously reported by Medina et al. (2011), who also observed greater resistance to fragmentation for the CSW aggregates (determined by the ‘Los Ángeles’ test) compared with that presented by the natural particles.

Table 2.6 Physico-mechanical properties of natural and recycled aggregates.

Property	Coarse Aggregates				Fine Aggregates			
	Natural (4/11)	Recycled (4/16)			Natural (0/4)	Recycled (0/4)		
		TCW	RCB	CSW		TCW	RCB	CSW
Specific weight, kg/m ³	2,780	2,280	2,350	2,283	2,790	2,463	2,477	2,414
Loose bulk density, kg/m ³	1,530	1,265	966	1,246	1,698	1,422	1,056	1,236
Water absorption, wt.%	0.25	8.93	18.31	1.83	0.43	6.28	15.76	0.69
Resistance to wear, wt.%	20.0	15.5	42.2	7.3	47.6	43.8	41.4	21.8

The particle Shape Index (SI) results, which indicate the percentage of particles with a length to thickness ratio above 3 (non-cubic particles), are presented in Table 2.7. As observed, the limestone and TCW aggregates exhibited regular shapes, and RCB and CSW contained more non-cubic particles. The SI of RCB was higher for the particles within the 8-16 mm range, which was attributed to the shape of the used bricks, that had walls between hollows. When broken by a hammer, pieces had the thickness of these walls, with different lengths and widths. On the contrary, higher SI values were obtained for the finer CSW fraction used in the test (4-8 mm), which was attributed to the laminar shape of the crushed particles. Similar results have been reported by Hakan (2016) for wall and floor tiles used as recycled aggregates, with SI values that came close to 10% for particles with sizes ranging from 6.3-10 mm and from 10-14 mm. As reported in (Hakan, 2016), the SI value considerably increased, up to 100%, for bigger ceramic tiles recycled aggregates (14-20 mm). This agrees with the criteria considered in the present study, according to which the coarse fraction of the natural aggregates (10/20) was not replaced with ceramic particles because of their flat elongated shape. SI values of 30% and 16% have been reported by Cachim (2009) for two different types of recycled brick aggregates, both with a maximum particle size of 8 mm, which they used to replace the fine fraction of natural coarse aggregates. The results obtained for the CSW particles also fall in line with those previously observed by Medina et al. (2011), who obtained a flakiness index of 23% (percentage by weight of particles whose thickness is less than 0.6 times its mean dimension, evaluated according to UNE EN 933-3) for CSW recycled aggregates with a maximum particle size of 12.5 mm, used to replace natural gravel.

Table 2.7 . Particle shape index (SI) of natural and recycled aggregates.

Aggregate Material	Granulometric fraction	Volume %	SI %	SI %
Limestone	(4/8)	48.3	10	9
	(8/16)	51.7	9	
TCW	(4/8)	46.6	9	9
	(8/16)	53.4	9	
RCB	(4/8)	42.4	13	25
	(8/16)	57.6	34	
CSW	(4/8)	47.2	35	29
	(8/16)	52.8	24	

2.3.2. Workability of fresh concrete

The slump cone test results of the developed concrete mixes are presented in Table 2.8. Values varied from 3 cm to 5 cm for all the developed mixes which, according to Section 31.5 of the Spanish Structural Concrete Code (EHE-08, 2008), corresponds to a plastic consistency. The narrow variation of the workability results confirmed that the adopted mixing procedure was appropriate and indicated that the water used during the mixing process was that required for the hydration reactions of cement. Thus, no excess water was added to the system, which would have led to greater porosity and the consequent loss of mechanical properties.

The RC and those prepared with up to 20 wt.% waste maintained a 5.0 cm slump cone test value (except for TCW20, whose workability slightly diminished), which corresponds to an S2 classification according to Standard UNE EN 206-1. Larger amounts of ceramic waste (30 wt.%), which contained bigger quantities of recycled sand, slightly diminished concrete workability. The most significant reduction was presented by the TCW concrete, which was attributed mainly to the higher percentage of fine particles (< 0.063 mm) of this recycled aggregate (see Table 2.5). According to the high water absorption and SI values presented by the RCB waste, worse workability results were expected for the RCB concretes. However, the slump cone test results only diminished by 1 cm when using 30% RCB, which was attributed to the corrections of the total (w'/c) ratio depending on the water absorbed by aggregates. The workability results previously reported in the literature for concrete developed with ceramic waste recycled aggregates vary depending on the concrete design, dose method and mixing process used. Recycled concretes with similar or slight variations in the slump test values have been developed in the studies by Alves et al. (2014), Medina et al. (2014), Cachim (2009) or Debieb and Kenai (2008), where the total amount of water was also modified according to that absorbed by aggregates. Conversely in other studies (Torkittikul and Chaipanich, 2010; Tavakoli et al., 2013), the amount of water was kept constant no matter what the substitution percentage of natural for recycled aggregates was. Given the greater water absorption generally presented by ceramic recycled particles, the consistency of the recycled concretes developed in these studies generally reduced with increasing contents of recycled aggregates. More specifically, Torkittikul and Chaipanich (2010) have observed that the consistency of a recycled concrete diminished by almost 50% when replacing half the amount of natural sand with ceramic waste recycled aggregates. The workability values further lowered, up to 0 cm (slump cone), when

traditional sand was completely replaced. Tavakoli et al. (2013) have also reported a slight reduction in the slump cone test values with increasing amounts of TCW recycled aggregates, which varied from 6.0 cm for the RC to 4.0 cm for the concretes that contained 100% recycled sand or 40% recycled gravel.

Table 2.8 Workability of fresh concrete.

Concrete Mix	Slump cone test, cm
RC	5.0
TCW14	5.0
TCW20	4.0
TCW30	3.0
RCB14	5.0
RCB20	5.0
RCB30	4.0
CSW14	5.0
CSW20	5.0
CSW30	3.5

2.3.3. Density and compressive strength of hardened concrete

The density and compressive strength values of the developed concretes, cured for 7 and 28 days, are summarised in Table 2.9. The density results diminished with increasing ceramic waste contents, which was attributed to the lower density of the ceramic particles. Since substitution of natural aggregates was done by weight, this implied a larger volume of recycled aggregates and, thus, of prepared concrete, for a given weight substitution. The results are consistent with those reported in previous studies into using different ceramic materials as recycled aggregates in concrete (Alves et al., 2014; Tavakoli et al., 2013; Debieb and Kenai, 2008), where the hardened concrete density progressively diminished with increasing amounts of ceramic waste. More specifically, Tavakoli et al. (2013) have reported lower density values when replacing up to 40% of natural gravel and up to 100% of natural sand with TCW. Alves et al. (2014) have also observed a reduced density for hardened concrete with increasing amounts of brick and CSW aggregates, used to partially or totally replace the fine fraction of natural aggregates in structural concrete production. The density values published by Debieb and Kenai (2008) lowered by as much as 17% in a crushed brick concrete compared with that produced with natural calcareous aggregates.

Table 2.9 Density and compressive strength of the hardened ceramic recycled aggregate concrete cured at 20°C for 7 and 28 days.

Concrete Mix	Density, kg/m ³	Compressive Strength, MPa	
		7 days	28 days
RC	2510 ± 2.85	31.51 ± 0.99	37.80 ± 1.79
TCW14	2472 ± 3.83	33.25 ± 0.61	38.51 ± 0.64
TCW20	2441 ± 4.55	33.75 ± 1.68	40.21 ± 0.35
TCW30	2435 ± 5.03	31.36 ± 0.08	38.25 ± 0.51

RCB14	2481 ± 4.32	27.57 ± 0.21	33.86 ± 0.60
RCB20	2479 ± 4.78	27.70 ± 1.29	34.44 ± 0.11
RCB30	2465 ± 5.79	25.71 ± 0.13	33.62 ± 1.53
CSW14	2450 ± 2.91	31.37 ± 1.13	36.58 ± 0.59
CSW20	2445 ± 4.73	30.40 ± 0.04	35.72 ± 0.37
CSW30	2428 ± 5.18	31.02 ± 0.39	35.62 ± 1.07

The compressive strength results are plotted in Figs. 2.4-2.6. The strength values are presented in Fig. 2.4, where error bars are the standard deviation, which represent the dispersion from the mean values. The total (w'/c) ratio is indicated in parentheses, and improvement of strength (IS) that occurred with curing age, from 7 to 28 days, is specified as a percentage (highlighted in dark grey). The concrete developed with the TCW aggregates gave the best compressive strength results, which were maximum for the 20 wt.% substitution. Although the strength values slightly lowered with further amounts of the TCW waste (30 wt.%), they were similar to those obtained for the RC. These results were attributed mainly to the low SI (high % of cubic particles) and the good resistance to wear of the TCW aggregates. However, the compressive strength of the TCW recycled concretes was also partially attributed to their lower workability compared with the corresponding concretes prepared with the same amount of RCB or CSW waste (see Table 2.8). The slump cone test results suggested that, although the total (w'/c) ratio progressively increased with the amount of TCW, the amount of water added to compensate for that absorbed by aggregates was still slightly insufficient, which would have reduced the effective water available in the mix.

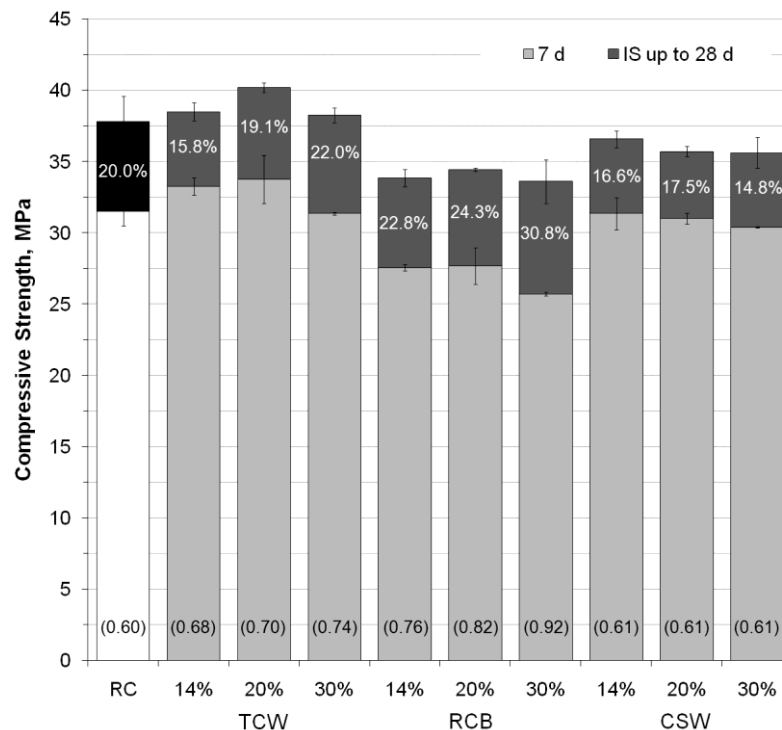


Fig. 2.4 Compressive strength of the concrete prepared with 14–30 wt% of ceramic waste (TCW, RCB and CSW) as recycled aggregates, cured at 20 °C for 7 and 28 days.

The relative strength of the mixes (RS), *versus* the RC, is reported in Fig. 2.5. The recycled concrete developed with up to 20 wt.% TCW obtained positive RS results (over 100%), which came close to 100% with further TCW contents (30 wt.%). The CSW recycled concretes exhibited similar mechanical properties to the reference samples, which slightly diminished with increasing waste contents. The lowest compressive strength results were obtained by the concretes prepared with the RCB aggregates, which was attributed mainly to the high SI and the reduced resistance to wear of these recycled particles, especially those with coarser fractions (see Tables 2.6 and 2.7). The RS values of the CSW concretes somewhat lowered from 7 to 28 days, those of the TCW samples remained almost constant with curing time, and the values obtained for the RCB concrete slightly increased from 7 to 28 curing days. This improvement became more pronounced with increasing brick waste contents.

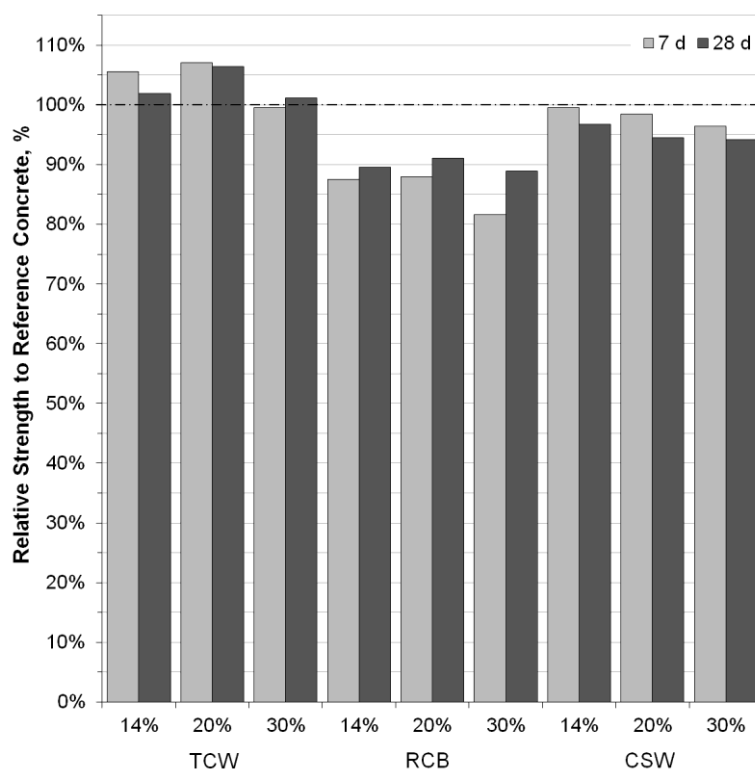


Fig. 2.5 Relative strength compared with the RC of the mixes that contained 14–30 wt% of the ceramic waste (TCW, RCB and CSW) as recycled aggregates, cured at 20 °C for 7 and 28 days

According to the review by Xiao et al. (2013), who have examined relevant research on recycled aggregate concrete (RAC) durability, the concretes prepared with recycled gravel generally present lower compressive strength values than those developed with traditional aggregates. Similarly, as summarised in (CEDEX, 2014), replacing 100% of the natural coarse aggregates usually diminishes the compressive strength of the hardened concrete by 10–20%, depending on the material used as recycled aggregate. Kisku et al. (2017) also observed in their review that, for a given w/c ratio, the compressive strength of RAC generally diminishes by up to 10% when compared with that presented by traditional concrete. The results obtained in the present study fall in line with these previous reviews as the mechanical properties diminished by 5–20% when the CSW and RCB recycled aggregates were used. However, they also illustrate that the aggregate type determines the recycled concrete strength since positive RS results were obtained when using up to 30

wt.% TCW as recycled aggregates. The different influence observed, depending on the ceramic waste used, is also in line with other studies about the use of recycled aggregates in concrete. Thus, authors like Cachim (2009), Medina et al. (2011) or López et al. (2007) have observed an improvement in compressive strength results when using ceramic recycled aggregates. According to (Kisku et al., 2017) strength values of some concretes remained unaltered or slightly improved when replacing up to 25 % of the natural aggregates by recycled particles. Other studies, like that performed by Malesev et al. (2010) or Evangelista and de Brito (2007), have distinguished a slight improvement when replacing natural aggregates with recycled concrete, whereas the compressive strength values lowered in (Alves et al., 2014; Brito et al., 2005; Medina et al., 2014; Bezerra-Cabral et al., 2010) for the concretes developed with recycled aggregates compared with their corresponding samples. More specifically, the study by Hakan (2016) has reported similar mechanical properties to those of traditional limestone concrete when using ceramic floor tiles as recycled aggregates, but strength diminished in the mixes made with wall tile aggregates. Tavakoli et al. (2013) have noted very little variation in the compressive strength of the concretes developed with increasing amounts of ceramic tiles, and respectively found optimum substitution percentages of 20% and 10% for the sand or gravel replacements (Tavakoli et al., 2013).

The loss of strength observed with increasing CSW contents was attributed to the high SI, angular shape, smooth surface and reduced water absorption of these ceramic particles. While the first two parameters make the packing of aggregates difficult, the last two are expected to reduce the mechanical adherence between the CSW particles and the binding paste. The CSW results slightly differed from those previously reported by Guerra et al. (2009) and Medina et al. (2011, 2016), who have observed some SG when using this ceramic waste as a recycled aggregate. The compressive strength results in the study by Guerra et al. (2009) slightly improved with increasing CSW contents; e.g., up to 9.18% for a 9% gravel substitution. However, differences with the results obtained in our study are attributed to the fact that small amounts of natural gravel (3-9%) were replaced with the ceramic waste material in (Guerra et al., 2009). Medina et al. (2011) have reported how the compressive strength of a traditional concrete cured for 28 days increased from 34.7 MPa to 38.2 MPa when replacing 25% of natural siliceous gravel by CSW recycled particles (4-12.5 mm). In later studies (Medina et al., 2016), the authors attributed the improved compressive strength results with increasing CSW contents to the properties of the ceramic aggregates, and also to the characteristics of the interfacial transition zone (ITZ) with the binding paste.

Previous studies into the use of crushed bricks as recycled aggregates, e.g., those performed by Cachim (2009), Debieb and Kenai (2008) or Alves et al. (2014), have also reported lower compressive strength results compared with the RC. Debieb and Kenai (2008) used brick waste to partially replace (25%, 50%, 75% and 100%) natural limestone sand, gravel, and a combination of both. The compressive strength of the concretes cured for 28 days diminished by 30-35% when 25-100% of natural gravel was replaced with coarse crushed brick particles. This reduction ranged from 7-30% in the concrete prepared with 25-100% fine brick aggregates and diminished by up to 40% when both coarse and fine aggregates were used. Cachim (2009) did not observe a significant variation in the compressive strength results when replacing up to 15% of the natural gravel with two different brick types. However, the concrete properties diminished by up to 20% when 30% of the natural aggregates were replaced with one of those bricks. This reduction was attributed to the lower compressive strength and the higher SI of the recycled particles (Cachim, 2009). In the research by Alves et al. (2014), recycled bricks and sanitaryware aggregates were used to replace natural sand. The compressive strength results diminished

with increasing waste contents, and strength loss values of 9.6% and 42.5% were recorded in concrete samples cured for 28 days when replacing 100% of traditional sand with bricks and sanitaryware aggregates, respectively. These results are contrary to those obtained in the present study. Such discrepancies are partially attributed to the different methods followed to prepare the concrete mixes: water was added during the mixing process in (Alves et al., 2014), and aggregates were presaturated with water before being mixed with the binding paste in our study. According to (CEDEX, 2014), presaturating the aggregates increases the amount of cement particles on the recycled aggregate surface, which improves adherence with the binder. Another explanation is that Alves et al. (2014) replaced only fine aggregates (in the 0%, 20%, 50% and 100% proportions), while we replaced coarse and fine particles. The lower strength of the recycled brick gravel compared to the natural particles may result in specimens being ruptured through them. Indeed, Etxeberria and Vegas (2015), who partially replaced limestone sand with brick waste (10%, 20%, 35% and 50% substitutions), have also reported higher compressive strength results for the recycled concrete compared with a traditional one. The best mechanical properties have been obtained for the concrete prepared with 35% recycled brick sand (cured for 28 and 365 days). The authors (Etxeberria and Vegas, 2015) have attributed the improved compressive strength results to the strength of the bricks used (which contained mullite), and also to the rough surface of the ceramic particles, which improved adherence with the binding paste. As explained in (Etxeberria and Vegas, 2015), the porosity of brick aggregates also allows water to be present inside particles, which improves cement hydration through internal curing. This is in line with the previous research by Koenders et al. (2014), who have investigated the influence of the water to cement ratio and the initial moisture of recycled concrete aggregates (dry or saturated) and observed a slightly higher hydration rate and better compressive strength results in the samples cured for 28 days when using dry aggregates. Recycled particles are generally more porous than natural aggregates which, according to Xiao et al. (2013), modifies the microstructure of the interfacial transition zone (ITZ) compared with that observed in a traditional aggregates concrete.

The SG evolution compared with the RC, calculated as defined in Section 2.2.4 for the different amounts of ceramic waste materials used and curing times, is presented in Fig. 2.6. The TCW samples exhibited a positive SG, with a maximum value of 7.11% for the 20 wt.% substitution of the natural aggregates. Although it lowered with further TCW additions, the SG of the TCW30 sample cured for 28 days was still positive, which denotes some contribution of the waste material to strength development. The SG values of the samples developed with the CSW waste progressively lowered with increasing waste contents and curing time, up to a maximum strength loss of -5.77%. However, these negative SG values were considered negligible when considering that up to 30 wt.% of a significant construction waste was being reused, the use of natural raw materials consequently diminished, low energy was required to adapt the ceramic waste to be used in structural concrete (only that needed to crush), and the recycled concrete was developed by the same technology as that used for conventional concrete.

The concrete prepared with the RCB recycled aggregates gave the lowest SG results, which denotes some reduction in the mechanical properties compared with the RC. The optimum results for the RCB concretes were obtained with the 20 wt.% substitutions, which recorded a 12.0% strength loss after 7 curing days. Although the mechanical properties significantly diminished with further RCB contents (RCB30 concrete exhibited a 18.4% strength loss after 7 curing days), the strength values notably improved with curing time so that the strength loss was of only 11% in the RCB30 sample cured for 28 days. Since higher RCB contents exhibited increasing improvements of strength with the curing time (22.8% and 30.8% respectively for the 14% and 30% wt.% substitutions, see Fig. 2.4) and the 30

wt.% substitutions contained the biggest amounts of recycled sand (16%, as summarized in Table 2.3), this improvement in strength with the curing time was attributed mainly to a pozzolanic reaction between the fine RCB particles and the portlandite (Ca(OH)_2) formed during portland cement hydration. This reaction generates new hydrates that contribute to the recycled concrete's compressive strength. Previous studies on the use of ceramic waste as pozzolanic admixtures (Pereira de Oliveira et al., 2012; Pacheco Torgal and Jalali, 2010; Puertas et al., 2008; Ay and Ünal, 2000; Mas et al., 2016) and as recycled aggregates in concrete (Alves et al., 2014; Etxeberria and Vegas, 2015) have shown that the hydraulicity of ceramic materials strongly depends on their sintering process (temperature and time). This determines the type and amount of phases formed and, consequently, their reactivity. Alves et al. (2014) have also attributed the higher strength development rate observed with the curing time in a recycled concrete prepared with brick sand to the pozzolanic activity of the brick aggregates, and to the higher water content of the mixes, which favoured later cement hydration. Although the CSW aggregates used in their study (Alves et al., 2014) also presented pozzolanic activity, the low porosity of these particles prevented pozzolanic reactions from occurring as in the recycled brick aggregates. The pozzolanicity of ceramic waste tiles has also been corroborated in the studies by Ay and Ünal (2000), Puertas et al. (2008) and Mas et al. (2016). More specifically, the reactivity of the TCW used in the present study has been investigated in (Mas et al., 2016), which concluded that pozzolanic reactions occur mainly after long curing ages, and that the ceramic material accelerates cement hydration due to the particle effect. Our results are contrary to those previously reported by Pereira de Oliveira et al. (2012) who, after investigating the pozzolanicity of red-clay bricks and tiles made in Portugal, concluded that tile waste powder presented potential reactivity, whereas the analysed bricks did not exhibit pozzolanic properties. This was attributed to the lower temperature applied during the production process of bricks compared with that used in the tile industry, which corroborates that the sintering process strongly influences the pozzolanicity of ceramic waste materials. Indeed the results previously reported by Pacheco-Torgal and Jalali (2010), who compared the pozzolanic activity of ceramic bricks, white stoneware tiles and CSW, well agree with those obtained herein since ceramic bricks also presented the greatest pozzolanic reactivity in (Pacheco Torgal and Jalali, 2010). Etxeberria and Vegas (2015) have also noted a higher strength development rate with curing time (28 to 365 days) in the concretes prepared with more than 20% recycled brick aggregates compared with traditional concrete, which they also attributed to the pozzolanic activity of the ceramic particles.

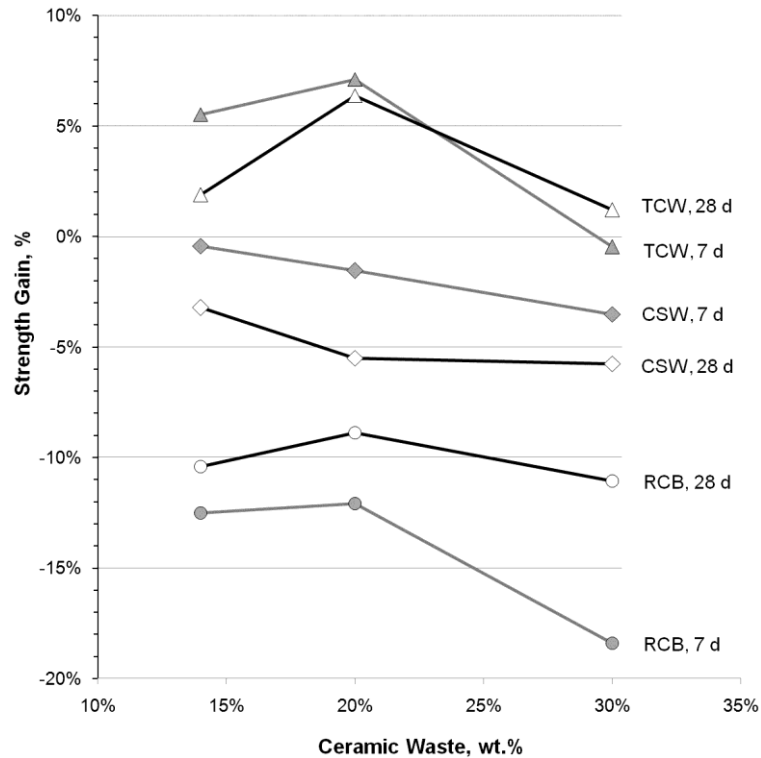


Fig. 2.6 The SG of the concrete prepared with ceramic waste compared with the RC

According to the reviews of (CEDEX, 2014; Xiao et al., 2013), the mechanical properties of recycled aggregates concrete are usually poorer than those presented by traditional concrete. Consequently, the Spanish Structural Code for Concrete, EHE-08 (2008) considers only using recycled aggregates obtained from healthy or high-strength structural concrete, and recommends replacing a maximum 20 wt.% of the natural gravel (specific studies must be conducted for further amounts). However, the compressive strength results obtained herein showed that the concrete produced with the TCW or CSW recycled aggregates offered better and similar mechanical properties than/to conventional concrete. This makes these ceramic materials promising candidates to be used as recycled aggregates for structural concrete production. Ceramic waste could be provided directly by ceramic companies, or taken from recycling plants, whenever the waste could be easily classified and separated (e.g., ceramic sanitary-ware units). Additionally, since no significant differences were observed among the mechanical properties of the concretes developed with the RCB, TCW or CSW aggregates, it would be interesting to further explore the use of these ceramic waste materials in concrete. Further research that combines these recycled aggregates and compares the properties of the developed concrete with those obtained when using CDW taken from recycling plants (which generally contain impurities such as gypsum, cement, etc.) would provide useful information about the possibilities of use and valorization of this significant construction waste.

2.4. Conclusions

Tile ceramic waste (TCW), red clay bricks (RCB) and ceramic sanitary ware (CSW) were characterised and used as recycled aggregates for structural concrete production. The conclusions drawn according to the results obtained herein are:

- The TCW, RCB and CSW recycled particles presented lower density values than the natural limestone aggregates, and the water absorption results widely varied, from 0.69% to 18.31%, depending on the material and particle size.

- The limestone and TCW aggregates contained a similar amount of regular particles (SI of 9), whereas the RCB and CSW gravels presented significantly larger quantities of non-cubic aggregates (SI of 25 and 29, respectively).

- The compressive strengths of the TCW and CSW recycled concretes were better than and similar to those presented by the traditional concrete made with the limestone aggregates.

- The RCB recycled concretes cured for 7 days presented the minimum relative strengths (up to -18.4% with 30 wt.% RCB). However, these concretes exhibited the greatest improvement of strength with the curing time, which originated that relative strength lowered only by 9-11% after 28 curing days. This was attributed to the material's porosity and pozzolanic activity.

2.5. References

- Alves, A.V., Vieira, T.F., De-Brito, J., Correia, J.R., 2014. Mechanical properties of structural concrete with fine recycled ceramic aggregates. *Constr. Build. Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.037.
- Ay, N., Ünal, M., 2000. The use of waste ceramic tile in cement production. *Cem.Concr.Res.* doi: 10.1016/S0008-8846(00)00202-7.
- Bezerra-Cabral, A.E., Schalch, V., Coitinho-Dal-Molin, D.C., Duarte-Ribeiro, J.L., 2010. Mechanical properties modeling of recycled aggregate concrete. *Constr. Build.Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.10.011.
- Brito, J., Pereira, A.S., Correia, J.R., 2005. Mechanical behavior of non-structural concrete made with recycled ceramic aggregates. *Cem. Concr. Compos.* doi: 10.1016/j.cemconcomp.2004.07.005.
- Cachim, P.B., 2009. Mechanical properties of brick aggregate concrete. *Constr. Build.Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.07.023.
- CEDEX, 2014. Center for Studies and Experimentation of Public Works-Ministerio de Fomento. Gobierno de España.: Catálogo de residuos. Ficha residuos de construcción y demolición: 1-50 [online]. <http://www.cedex.es/NR/rdonlyres/0AF8BEF6-2BE2-4456-AE0C-7181B3A2975B/119974/RESIDUOSDECONSTRUCCIONYDEMOLICION1.pdf>. Accessed March 2017.
- Debieb, F., Kenai, S., 2008. The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete. *Constr. Build. Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.12.013.
- EHE-08, 2008. Ministerio de Fomento. EHE-08. Instrucción del hormigón Estructural (Spanish Structural Concrete Code). Madrid, Spain.
- Elchalakani, M., Elgaali, E., 2012. Sustainable concrete made of construction and demolition wastes using recycled wastewater in the UAE. *J. Adv. Concr. Technol.* doi: 10.3151/jact.10.110.

- Etxeberria, M., Vázquez, E., Marí, A., Barra, M., 2007. Influence of amount of recycled coarse aggregates and production process on properties of recycled aggregate concrete. *Cem.Concr.Res.* doi:10.1016/j.cemconres.2007.02.002.
- Etxeberria, M., Vegas, I., 2015. Effect of fine ceramic recycled aggregate (RA) and mixed fine RA on hardened properties of concrete. *Mag. Concr. Res.* doi: 10.1680/macr.14.00208.
- Evangelista, L., de-Brito, J., 2007. Mechanical behavior of concrete made with fine recycled concrete aggregates. *Cem. Concr. Compos.* doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.12.004.
- Faella C., Lima C., Martinelli E., Pepe M., Realfonzo R., 2016. Mechanical and durability performance of sustainable structural concretes: An experimental study. *Cem. Concr. Compos.* doi:10.1016/j.cemconcomp.2016.05.009.
- Gonzalez-Corominas, A., Etxeberria, M., Poon, C., 2016. Influence of the quality of recycled aggregates on the mechanical and durability properties of high performance concrete. *Waste Biomass Valor.* doi:10.1007/s12649-016-9637-7.
- Guerra, I., Vivar, I., Llamas, B., Juan, A., Moran, J., 2009. Eco-efficient concretes: The effects of using recycled ceramic material from sanitary installations on the mechanical properties of concrete. *Waste Manag.* doi:10.1016/j.wasman.2008.06.018.
- Hakan, E., 2016. Utilisation of crushed floor and wall tile wastes as aggregate in concrete production. *J. Clean. Prod.* doi:10.1016/j.jclepro.2015.07.003.
- Halicka, A., Ogrodnik, P., Zegardlo, B., 2013. Using ceramic sanitary ware waste as concrete aggregate. *Constr. Build.Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.06.063.
- Ismail, Z.Z., Al-Hashmi, E.A., 2009. Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete. *Waste Manag.* doi:10.1016/j.wasman.2008.08.012.
- Khatib, J.M., 2005. Properties of concrete incorporating fine recycled aggregate. *Cem. Concr. Res.* doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.017.
- Kisku, N., Joshi, H., Ansari M., Panda S. K., Sanket N., Sekhar C. D., 2017. A critical review and assessment for usage of recycled aggregate as sustainable construction material. *Constr. Build.Mater.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.029.
- Koenders E.A.B., Pepe M., Martinelli E., 2014. Compressive strength and hydration processes of concrete with recycled aggregates. *Cem. Concr. Res.* doi:10.1016/j.cemconres.2013.11.012.
- Limbachiya, M.C., 2004. Coarse recycled aggregates for use in new concrete. In: *Proceedings of the ICE – Engineering Sustainability.157 (2)*, 99 –106. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.06.005.
- López, V., Llamas, B., Juan, A., Morán, J.M., Guerra, I., 2007. Eco-efficient Concretes: Impact of the Use of White Ceramic Powder on the Mechanical Properties of Concrete. *Biosyst. Eng.* doi:10.1016/j.biosystemseng.2007.01.004.
- Malešev, M., Radonjanin, V., Marinković, S., 2010. Recycled concrete as aggregate for structural concrete production. *Sustainability.* doi:10.3390/su2051204.
- Mas, M.A., Monzó, J., Payá, J., Reig, L., Borrachero, M.V., 2016. Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement. *Adv. Cem.Res.* doi: 10.1680/jadcr.15.00021.

- Medina, C., Juan, A., Sánchez-de-Rojas, M.I., Morán, J.M., Guerra, M.I., 2011. Characterization of concrete made with recycled aggregate from ceramic sanitary ware. *Mater. Construcción*. doi: 10.3989/mc.2011.59710.
- Medina, C., Frías, M., Sánchez-de-Rojas, M.I., 2012. Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate. *Constr. Build.Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.075.
- Medina, C., Zhu, W., Howind, T., Sánchez-de-Rojas, M.I., Frías, M., 2014. Influence of mixed recycled aggregate on the physical – mechanical properties of recycled concrete. *J. Clean. Prod.* doi:10.1016/j.jclepro.2014.01.002.
- Medina, C., Sánchez-de-Rojas, M.I., Thomas, C., Polanco, J.A., Frías, M., 2016. Durability of recycled concrete made with recycled ceramic sanitary ware aggregate. Inter-indicator relationships. *Constr. Build. Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.176.
- Pacheco Torgal, F., Jalali, S., 2010. Reusing ceramic wastes in concrete. *Constr. Build.Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.10.023.
- Park, S.B., Lee, B.C., Kim, J.H., 2004. Studies on mechanical properties of concrete containing waste glass aggregate. *Cem. Concr. Res.* doi:10.1016/j.cemconres.2004.02.006.
- Pereira de Oliveira, L.A., Castro-Gomes, J.P., Santos, P.M.S., 2012. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Constr. Build.Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
- 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. *Cem.Concr.Compos.* doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003.
- Puertas, F., García-Díaz, I., Palacios, M., Gazulla, M.F., Gómez, M.P., Orduña, M., 2010. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. *Cem. Concr. Compos.* doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011.
- RCDA, 2015. Informe de Producción y Gestión de Residuos de Construcción y Demolición (RCD) en España, Asociación Española de Reciclaje de Residuos de Construcción y Demolición, [online] <http://www.rcdasociacion.es/images/documents/Informe-RCDA-11-15.pdf>. Accessed 2nd of October 2017.
- RCDA, 2014. Guía española de áridos reciclados procedentes de residuos de construcción y demolición (RCD), Asociación Española de Reciclaje de Residuos de Construcción y Demolición, [online] [http://www.rcdasociacion.es/images/documents/guia%20\(1\).pdf](http://www.rcdasociacion.es/images/documents/guia%20(1).pdf), Accessed 4 October 2017.
- Reig, L., Tashima, M.M., Soriano, L., Borrachero, M. V., Monzó, J., Payá, J., 2013a. Alkaline activation of ceramic waste materials. *Waste Biomass Valor.* doi:10.1007/s12649-013-9197-z.
- Reig, L., Tashima, M.M., Borrachero, M.V., Monzó, J., Cheeseman, C.R., Payá, J., 2013b. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Constr. Build.Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031.
- Stock, D., 2014. World production and consumption of ceramic tiles. *Tile Today* 85, 54–62.

- Suárez J., López F., Pérez C., Serna P., Serrano M.A., 2017. Influence of recycled brick aggregates on properties of structural concrete for manufacturing precast prestressed beams. *Constr. Build. Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.05.147.
- Tavakoli, D., Heidari, A., Karimian, M., 2013. Properties of concretes produced with waste ceramic tile aggregate. *Asian J. Civ. Eng.* 14 (3), 369-382.
- Torkittikul, P., Chaipanich, A., 2010. Utilization of ceramic waste as fine aggregate within Portland cement and fly ash concretes. *Cem. Concr. Compos.* doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.02.004.
- Xiao, J., Lu, D., Ying, J., 2013. Durability of Recycled Aggregate Concrete: An Overview. *J. Adv. Concr. Technol.* doi:10.3151/jact.11.347.
- Zhou C., Chen Z., 2017. Mechanical properties of recycled concrete made with different types of coarse aggregate. *Constr. Build. Mater.* doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.163.



3

Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in eco-friendly portland blended cements

Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in eco-friendly portland blended cements

A.M. Pitarch^a, L. Reig^a, A.E. Tomás^a, G. Forcada^a, L. Soriano^b, M.V. Borrachero^b, J. Payá^b, J. M. Monzó^b

^a EMC - Department of Mechanical Engineering and Construction, Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, Spain.

^b ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain.

Corresponding author: L. Reig, lreig@uji.es; ID orcid.org/0000-0001-5683-2779

E-mail addresses: pitarcha@uji.es, lreig@uji.es, atomas@uji.es, gforcada@outlook.es, lousomar@upvnet.upv.es, vborrhachero@cst.upv.es, jjpaya@cst.upv.es, jmmonzo@cst.upv.es

Abstract:

Reusing ceramic waste as a pozzolanic admixture may offer environmental benefits as it allows the reduction in the consumption of natural resources and energy, and the reduction of CO₂ emissions associated with portland cement (PC) production, while valorising waste materials with a long biodegradation period. This paper assessed the pozzolanic activity of three different ceramic waste types: red clay bricks (RCB), ceramic tiles (TCW) and ceramic sanitaryware (CSW). After adapting their particle size by crushing and milling, each was used to replace 0 to 50 wt.% PC (CEM I 42.5 R type). The milled powders were characterised by laser diffraction, field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD), and consistency and setting time tests were used to investigate the fresh behaviour of the ceramic waste/PC blended pastes. A basic sustainability analysis was performed, and the pozzolanic activity of RCB, TCW and CSW was assessed by compressive strength tests (performed in mortars cured at room temperature from 3 to 365 days) and microstructural analyses (thermogravimetry, XRD and FESEM performed in the pastes cured at 20°C for 28 and 90 days). The pozzolanic reaction of these waste materials improved with curing time, and all the mortars prepared with up to 25 wt.% RCB, TCW or CSW met the mechanical requirements set out for coal fly ashes, whatever the ceramic waste type used. Among them, these results open up the possibility of partially replacing PC with the closest available ceramic waste, which would reduce the CO₂ emissions and economic cost deriving from transporting waste.

Keywords: Portland cement, ceramic waste, waste management, pozzolanic activity, compressive strength.

3.1. Introduction

Sustainable development, based on environmental conservation and responsible use of resources, is one of the biggest challenges faced today. Thus, the construction industry in general, and cement production in particular, are essential contributors for a transition towards low carbon economy. Portland cement (PC) is a key construction material that is widely used worldwide. As reported by the European Cement Association based in Brussels (CEMBUREAU, 2018), it is estimated that 4.1 billion tonnes of cement were globally produced in 2017, and China was the leader producer (56.5% of global production), followed by India (6.8%) and CEMBUREAU members (6.3%) (CEMBUREAU, 2018). As explained by Kajaste and Hurme (2016), PC production is one of the world's highest CO₂-emitting processes and is responsible for around 5-8% of the carbon generated worldwide. Approximately 0.75 kg of carbon dioxide per kg of produced cement is emitted to the atmosphere, which come mainly from limestone (CaCO₃) decomposition and the combustion of the fuel required to reach clinkering temperatures ($\approx 1,450^{\circ}\text{C}$) (Mohammed, 2017; Rodier and Savastano, 2018; Maddalena et al., 2018). As Imbabi et al. (2012) stated, with no changes in the current production rate and manufacturing processes, it is estimated that CO₂ emissions will have approximately multiplied those registered in 1990 by 5 by 2050. These predictions were conservative because, although less than 2 billion tonnes of CO₂ were expected to be emitted to the atmosphere in 2010, 3.24 billion tonnes were registered in 2012. Thus the increasing use of PC demands a real urgent change in order to develop sustainable, durable and cost-effective binders. Both the cement industry and scientific community are actively seeking alternatives to reduce emissions which, in 2018, had dropped by almost 14% since 1990. The 5C programme developed by CEMBUREAU compiles the widest possible set of alternatives to lower the carbon emissions released by the cement industry. The different proposals are classified in five categories: Clinker, Cement, Concrete, Construction and Carbonation, of which the last refers to CO₂ capture technologies. Imbabi et al. (2012) also summarised four different approaches that have been developed mainly to minimise CO₂ intensity and to improve energy efficiency associated with cement production: a) improve manufacturing processes; b) co-incineration of waste materials during cement production; c) use of Supplementary Cementitious Materials (SCMs) in cement; d) develop novel resource-efficient cements. Of these, SCMs have been widely used as fillers or pozzolans, and the latter implies their reaction with the Ca(OH)₂ released during PC hydration to provide cementitious products (Jacoby and Pelisser, 2015; Binici et al. 2012). One of the materials satisfactorily used to partially replace PC is ceramic waste (Filho et al., 2007; Puertas et al., 2006; Mas et al., 2016; Ay and Ünal, 2000; Sánchez de Rojas et al., 2006; Pereira de Oliveira et al., 2012), which is durable, hard and very resistant to physical, biological and chemical degradation. As previously explained in (Reig et al., 2013a), large amounts of ceramic waste are generated yearly from demolition practices or production defects, and dumping it in landfills leads to environmental problems due to dust pollution and the occupation of vast expanses of land. Thus, reusing ceramic waste materials in PC contributes to both diminish the potential environmental impacts caused by landfill deposits and reduce the use of energy, natural resources and greenhouse gas emissions associated with PC production.

As Ay and Ünal (2000) or Turanlı (2003) explained, although clay minerals in their original state do not present pozzolanic reactivity, they may acquire it when thermally treated given the destruction of the crystal structure of clay and the formation of amorphous or disordered aluminosilicate phases. The changes that occur in ceramic materials during the firing process have been described by Mohammed (2017): the removal of free water from clay (dehydration) occurs from 20°C to 200°C, and is followed by the dehydroxylation process that consists in loss of the chemically combined water from the

OH groups contained in clay minerals; during dehydroxylation, the crystalline structure of clay constituents collapses, which results in unstable silica and alumina with an amorphous or disordered lattice structure. Decarbonation (release of CO₂) of compounds, such as calcite or dolomite, occurs within the 700-900°C range; finally, exothermic recrystallisation takes place at temperatures above 900°C, which may result in the formation of new thermodynamically stable phases that can reduce the pozzolanic activity of ceramic materials (Mohammed, 2017; Baronio and Binda, 1997). The study by Baronio and Binda (1997), in which clays were calcined up to 1,000°C, observed that their pozzolanic activity improved when calcined at temperatures between 600°C and 900°C (depending on the type and amount of clay used), but diminished when calcined at more than 900°C. However, the study by Turanli et al. (2003) reported slightly better relative strength values (compared to the reference mortar) when replacing 20 wt.% PC with slab bricks (SB) sintered at 1,000-1,100°C than when using the same amount of wall bricks (WB) fired at 800-900°C, (86% and 78% strength activity indices were recorded in the SB- and WB-containing mortars cured for 28 days, respectively). The review by Mohammed et al. (2017), who analysed the pozzolanic behaviour of clays, clay waste and ceramic products like bricks or tiles, concluded that the reactivity of calcined clays depended mainly on the degree of dehydroxylation, fineness of particles, and their SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ content. Binici (2012) and Sánchez de Rojas et al. (2006) stated that the optimum dehydroxylation temperature and time to break the crystalline structure of clay depended on clay mineral. Accordingly, as the production of ceramic materials is guided to obtain optimal properties for a specific use (hollow or load-bearing bricks, wall or floor tiles, sanitaryware units, etc.), sintering temperatures will either presumably differ from the optimum ones considered for complete clay minerals dehydroxylation or probably lead to the formation of new crystalline stable phases (Mohammed, 2017; Ay and Ünal, 2000; Baronio and Binda, 1997), which is expected to reduce the pozzolanic activity of ceramic products. Nonetheless, several studies (Filho et al., 2007; Puertas et al., 2006; Mas et al., 2016; Ay and Ünal, 2000; Sánchez de Rojas et al., 2006; Pereira de Oliveira, 2012) have successfully proved the pozzolanicity of ceramic waste materials when blended with PC, along with the environmental benefits that this implies. Puertas et al. (2006) evaluated the pozzolanic activity of six different ceramic tile types. They concluded that they all exhibited pozzolanic behaviour after 15 curing days, which was strongly influenced by their chemical composition (high silica and alumina contents) and amorphous content (close to 35 wt.% in three tile types). The studies by Mas et al. (2016) and Ay and Ünal (2000), who used ceramic tiles as pozzolanic admixtures in PC systems, found that mortars containing up to 35 wt.% ceramic waste met both the requirements set out in fly ash regulations (2016) and those stated for the cement standard for calcined natural pozzolans (ASTM C 618) (2000), respectively. Sánchez de Rojas et al. (2006) also noticed some contribution to compressive strength in PC mortars cured for 28 days at room temperature when replacing up to 15 wt.% PC with clay roof tiles. Pereira de Oliveira et al. (2012) compared the pozzolanicity of glass, bricks and tiles (10-40 wt.% PC replacement), and corroborated that it was strongly influenced by calcination temperature because no pozzolanic behaviour was observed when using brick waste. However, Toledo-Filho et al. (2007) observed a minor influence on the mechanical properties of mortars when replacing 20 wt.% PC with clay bricks calcined at 850°C.

All these studies have successfully proved the viability of employing ceramic materials as pozzolanic admixtures in PC systems, and have consequently encouraged the utilisation of blended cements with lower clinker contents, moving towards the use of more sustainable construction materials. However, only some studies have compared the pozzolanic activity of different ceramic waste types under the same study conditions. Additionally, as the

reactivity of ceramic materials depends mainly on their sintering process, unexpected disadvantages may appear when using this waste to replace PC, such as less early strength, longer setting times or delayed cement hydration. Therefore, this research aims to compare the pozzolanic activity of red clay bricks (RCB), tiles ceramic waste (TCW) and ceramic sanitary-ware (CSW), and to provide further information on ceramic waste/PC blended binders.

3.2. Materials and Methods

3.2.1. Materials

Fig. 3.1 shows the three herein used ceramic waste materials. TCW was composed of different ceramic tile types (porcelain stoneware, floor and wall tiles) produced by ceramic companies located in the province of Castellón (Spain). This waste was supplied as granular material and its particle size fell within the 4-16 mm range. The RCB and CSW pieces were collected from dumps filled with construction waste. Portland cement (PC) type CEM I 42.5R, which complied with the Spanish Cement Reception Instruction (RC-16, 2016), was used to assess the pozzolanic activity of these ceramic waste materials. Mortars were prepared using siliceous sand with a maximum particle size of 2 mm and a fineness modulus of 2.74.

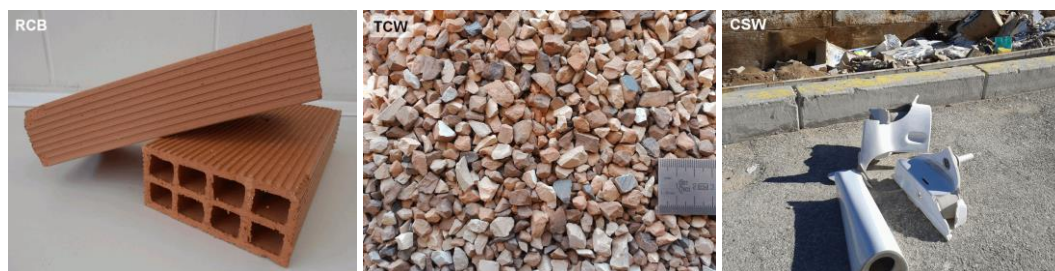


Fig. 3.1 The original RCB, TCW and CSW ceramic waste materials.

3.2.2. Ceramic waste preparation and characterisation

RCB and CSW were broken with a hammer. The different ceramic materials were crushed in a jaw crusher (BB200 Retsch) until a particle size under 2 mm was achieved. Crushed particles were milled in alumina media (Orto-Alresa ball mill) to obtain a powder with a fineness close to that of PC. To this end, two jars containing 1,100 g of ceramic waste and 165 balls of alumina, with diameters ranging from 15 to 40 mm (total weight of alumina balls was 4,860 g), were used. The milling time was optimised for each ceramic material to obtain similar granulometric distributions in the shortest grinding time (6 h for the RCB and TCW; and 8 h for the CSW).

The granulometric distribution of the milled powders was determined in a Mastersizer 2000 (Malvern instruments) and their morphology was observed under a field emission scanning electron microscope (FESEM) ZEISS Supra 55, with a working distance of 6-8 mm for the X-ray microanalysis (EDS). The chemical composition of RCB, TCW and CSW was determined by X-ray fluorescence (XRF, Philips Magix Pro spectrometer), and their amorphous content was evaluated following UNE EN 196-2 specifications. The crystalline phases were identified by X-ray diffraction (XRD) in a Bruker AXS D8 Advance using Cu K α radiation at 20 mA and 40 kV from 10° to 70° 2 θ degrees.

3.2.3. Mortar sample preparation

The compressive strength evolution with increasing waste contents was assessed in mortars. The three ceramic waste materials (RCB, TCW and CSW) were used to replace 0 to 50 wt.% PC (CEM I 42.5R), and a binder:sand:water weight ratio of 1:3:0.5 was used. These samples were produced according to Standard UNE EN 196-1:2005. They were cured in a temperature- and humidity-controlled chamber (20°C and 95%) for up to 365 days. After curing for 24 h, samples were demoulded and then immersed in water with calcium hydroxide until the testing age. The process variables herein used, together with the designations of samples, are summarised in Table 3.1.

Table 3.1 Process variables of the developed RCB, TCW and CSW PC blended samples.

Ceramic waste	Designation	binder:sand:water weight ratio	PC replacement, wt.%	Curing temperature, °C	Curing age, days
-	REF		0		
Red clay brick	RCB15		15		
	RCB25		25		
	RCB35		35		3,
	RCB50		50		7,
Tile ceramic waste	TCW15	1:3:0.5	15	20	28,
	TCW25		25		90,
	TCW35		35		180
	TCW50		50		and
Ceramic sanitaryware	CSW15		15		365
	CSW25		25		
	CSW35		35		
	CSW50		50		

3.2.4. Fresh behaviour and mechanical properties of the ceramic waste/PC blended binders

Variation in the consistency and setting time with the different amounts of RCB, TCW and CSW were investigated in pastes according to Standard UNE EN 196-3:2005. All these pastes were prepared with a constant amount of water (145 g) and, while the reference paste contained 500 g of PC, they were partially replaced with the different percentages (15 to 50 wt.%) of each ceramic waste type (RCB, TCW and CSW). The compressive strength evolution with the distinct ceramic waste materials and contents was assessed in mortars following Standard UNE EN 196-1:2005 and using a MEH-3000 PT/W by Ibertest. Additional data on the pozzolan reactivity of RCB, TCW and CSW was provided by the determination of the strength activity index (SAI) and the strength gain (SG) values. SAI is the relative strength between the pozzolan (15 to 50 wt.% PC replacement) and the reference (0 wt.% ceramic waste) mortars, and the SG attributed to the pozzolan contribution was calculated according to Eq. (3.1).

$$SG(\%) = \frac{S_{POZ} - (S_{REF} \cdot PC\%)}{S_{REF} \cdot PC\%} \cdot 100 \quad (3.1)$$

where:

S_{POZ} = compressive strength of the mortar with the ceramic waste (RCB, TCW or CSW);

S_{REF} = compressive strength of the reference mortar;

PC% = percentage of PC in the mortar containing the ceramic waste (per unit).

3.2.5. Microstructural characterisation of the ceramic waste/PC blended binders

The reference paste (100 wt.% PC) and those containing 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at room temperature for 28 and 90 days, were used to assess the microstructural evolution of the ceramic waste/PC blended cements. Crystalline phases were identified by X-ray diffractometry (XRD), which were run in a Bruker AXS D4 Endeavor powder diffractometer equipped with a Lynxeye detector, from 5 to 70 2θ degrees, at 40 kV and 40 mA, with Cu K α radiation. The thermogravimetric analyses (TG) performed aimed to assess the compounds formed after the hydration of the pastes and to determine the percentage of fixed lime. This value provided information on PC hydration and pozzolanic reactions, and it was determined as previously explained in (2016). TG tests were run in a Mettler Toledo TGA/DSC3, using closed aluminium crucibles (100 μ l) with a perforated lid. These tests were conducted from 35°C to 600°C at a heating rate of 10°C/min in nitrogen atmosphere. To confirm the presence of the compounds previously identified by XRD and TG, and examine the density of the developed pastes, their microstructures were observed by FESEM, using the equipment previously described in Section 3.2.2.

3.2.6. Sustainability analysis

To estimate the environmental impact of reusing RCB, TCW or CSW as a partial replacement of PC, a basic sustainability analysis was conducted. A gate-to-gate life cycle analysis approach was followed, which contemplated only the CO₂ emissions associated with binder production. This simplified calculation contemplated neither the transport of the materials from their origin to the laboratory, nor the mixing or curing of pastes and mortars, or other mortar life cycle stages, such as maintenance or demolition. To calculate the embodied specific energy (e-energy) and embodied specific CO₂ (e-CO₂) emissions of the ceramic waste/PC blended cements, the e-energy and e-CO₂ values previously reported for CEM I 42.5 (5,500 MJ/ton (Hammond and Jones, 2011) and 750 kg CO₂/ton (Maddalena et al., 2018), respectively) were used. Moreover, the percentage of PC replacement, and the energy and CO₂ emissions generated when crushing and milling ceramic waste were considered. The jaw crusher BB200 Retsch, employed to crush the ceramic waste materials, is driven by a 1,4914 kW power unit, and it took 2 minutes and 30 seconds to crush 1 kg of ceramic waste. The Orto-Alresa ball mill used to reduce the size of waste was equipped with a 150 W power unit, and two jars containing 1.1 kg of crushed ceramic particles were employed in each batch. An emission factor of 0.241 kg CO₂ eq/kWh was utilised to convert the used energy into CO₂ emissions (data obtained from the Spanish Ministry for the Ecological Transition and Demographic Challenge for 2019 (Gobierno de España, 2020)).

As previously proposed by Xiao et al. (2020), in order to take into account the 28-day compressive strength of the developed binders in the sustainability analysis, two additional factors were calculated, E_s and C_s , determined according to Eq. (3.2) and (3.3), respectively.

$$E_s = \frac{e\text{-energy}}{S_{\text{POZ 28d}}} \quad (3.2)$$

$$C_s = \frac{e\text{-CO}_2}{S_{\text{POZ 28d}}} \quad (3.3)$$

where:

E_s = Embodied energy in relation to the 28-day compressive strength of the pozzolanic mortar, MJ/ton · MPa;

C_s = Embodied CO₂ in relation to the 28-day compressive strength of the pozzolanic mortar, kg CO₂/ton · MPa

$S_{\text{POZ 28d}}$ = compressive strength of the pozzolanic mortar cured for 28 days, MPa.

3.3. Results and Discussion

3.3.1. Ceramic waste material characterisation

The milling time selected for each ceramic waste, together with the granulometric parameters obtained after the milling process, are summarised in Table 3.2. All the powders presented a close granulometric distribution and, although CSW particles were slightly larger than RCB or TCW, they all had a mean diameter that came close to 20 µm, 90 vol.% of particles below 56 µm and 10 wt.% vol. under 1.62 µm.

Table 3.2 Milling time and granulometric parameters of the ceramic milled powders.

Ceramic waste	Milling time, h	Mean diameter, µm	d ₁₀ , µm	d ₅₀ , µm	d ₉₀ , µm
RCB	6	19.87	1.31	11.24	52.31
TCW	6	19.67	1.60	14.01	46.81
CSW	8	22.26	1.62	14.09	55.88

Table 3.3 shows the chemical composition and amorphous content of the three ceramic wastes herein employed. All the ceramic materials were composed mainly of SiO₂ and Al₂O₃, with bigger quantities in CSW (the sum of 89.6%) compared to those recorded for TCW and RCB (the sum of 79.8% and 66.5%, respectively). RCB and TCW presented relatively high Fe₂O₃ contents, and the sum of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ in them all was above 70%, which Mohammed et al. (2017) pointed out to be an important parameter that promotes pozzolanic activity. Amorphous content varied from 35 to 60 wt.% (RCB and TCW, respectively), and the amount of vitreous phases recorded for TCW and CSW fell within the range previously reported by Zanelli et al. (2011) for porcelain stoneware tiles (40-75 wt.%, a range obtained after analysing 93 different samples).

Table 3.3 Chemical composition of RCB, TCW and CSW ceramic wastes, wt.%.

Ceramic waste	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	LOI*	Other	Amorph.
RCB	49.9	16.6	9.7	5.5	4.4	6.5	3.3	2.4	1.7	35
TCW	61.2	18.6	5.8	1.8	3.3	5.0	0.09	0.7	3.5	60
CSW	66.0	23.6	1.2	0.7	2.9	1.3	0.07	0.3	4.0	46

* At 1,000°C

The mineralogical composition of RCB, TCW and CSW is presented in Fig. 3.2. All the ceramic materials showed signals due to quartz (Q, SiO₂; PDFcard 331161), while mullite (M, Al₆Si₂O₁₃; PDFcard 150776) was identified only within the spectra of TCW and CSW (bigger amounts in CSW, denoted by higher-intensity signals). This was attributed to the lower sintering temperatures applied to produce RCB (usually fired up to approx. 900°C) (BIA, 2006) compared to those used to make ceramic tiles, whose peak temperatures usually vary within the 1,120–1,220°C range (Mas et al., 2016), or CSW, whose plateau in the heating curve generally falls within the 1,200–1,280°C range (Bernasconi et al., 2011). Small amounts of sodium feldspar albite (A, NaAlSi₃O₈; PDFcard 190926) were distinguished in the TCW and RCB diffractograms, and signals due to microcline (m, KAlSi₃O₈, PDFcard090466) appeared in the RCB and CSW patterns. Traces of diopside (D, CaMg(SiO₃)₂; PDFcard 190239) and rankinite (R, 2SiO₂·3CaO, PDFcard220539) were also identified in TCW and RCB, respectively. These crystalline phases typically form in ceramic materials, and have also been distinguished in previous studies, where TCW was used to partially replace PC (Mas et al., 2016), and RCB or CSW were utilised as precursors in alkali-activated binders (Reig et al., 2013b, 2018). The deviation from the baseline observed within the 15-30° 2θ degree range corroborates the presence of amorphous phases in all the ceramic waste materials, as previously quantified in Table 3.3. In the RCB waste these disordered phases are explained by the dehydroxylation of the clay (Mohammed, 2017; BIA, 2006), while in the TCW and CSW their presence is attributed to the formation of new vitreous phases from the melting of feldspars which, according to Zanelli et al. (2011), occurs from approximately 1,050°C.

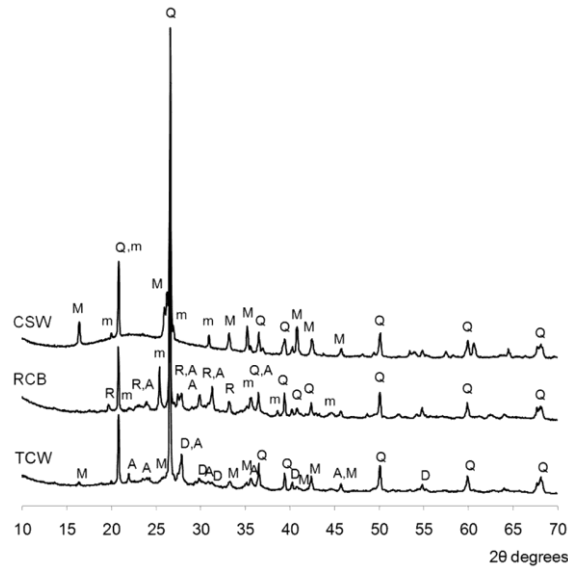


Fig. 3.2 X-ray diffractogram of the ceramic waste materials. Q: Quartz (SiO_2); M: Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$); A: Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); m: Microcline (KAlSi_3O_8); D: Diopside ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$); R: Rankinite ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$).

The micrographs of the milled ceramic waste materials (see Fig. 3.3) display irregular particles with a smooth surface. No significant differences were observed among them.

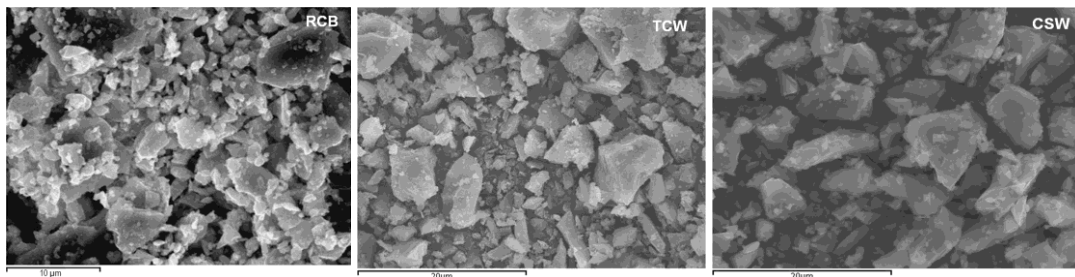


Fig. 3.3 Field emission scanning electron microscope images of the milled RCB, TCW and CSW particles.

3.3.2. Consistency

Variation in consistency, reported as the distance between the lower side of the 1 cm-diameter plunger and the bottom of Vicat's apparatus, depending on the different ceramic waste types and contents, is plotted in Fig. 3.4. Minor variations in consistency were observed when replacing PC with TCW, and the results slightly lowered (better workability) with increasing CSW additions, and significantly increased with RCB content, which denotes loss of workability in the RCB/PC blended systems. As all the herein used milled ceramic particles presented a similar morphology (Fig. 3.3), the obtained results were attributed mainly to water absorption differences. The results agree with those previously reported by Pitarch et al. (Pitarch et al., 2019), who employed the same RCB, TCW and CSW waste materials to replace natural aggregates in structural concrete. In their study (Pitarch et al., 2019), water absorption values of 15.76 wt.%, 6.28 wt.% and 0.69 wt.% were recorded for the RCB, TCW and CSW particles (up to 4 mm in size, used as recycled sand), respectively.

Our results also agree with those previously reported by Mas et al. (2016) in PC/TCW blended systems, whose consistency values (determined by the flow table test) varied within a narrow range (150-160 mm) in mortars containing up to 50 wt.% TCW. The authors (Mas et al., 2016) attributed these minor variations to the low porosity and smooth surface of the tile ceramic particles.

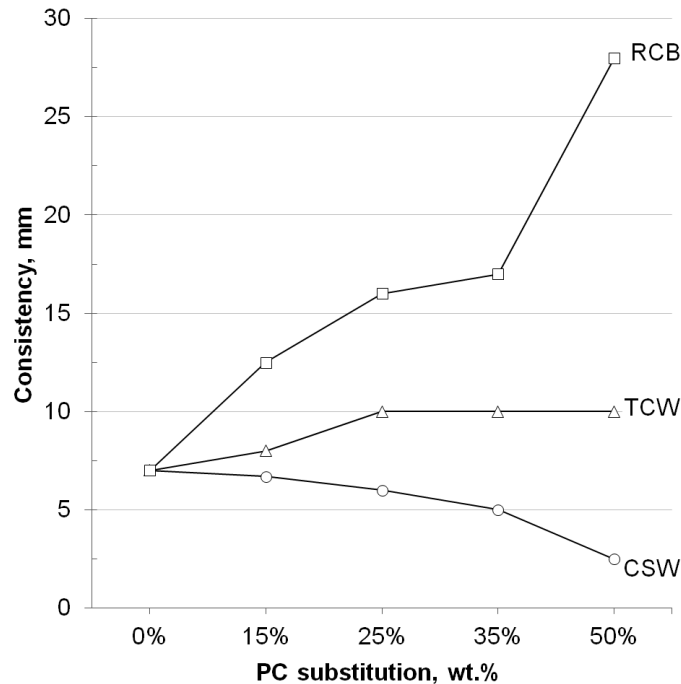


Fig. 3.4 Consistency of the blended RCB, TCW and CSW PC pastes.

3.3.3. Setting time

The evolution of the initial and final setting times (IST and FST, respectively) with the different ceramic waste types and contents is shown in Fig. 3.5. Minor variations in both IST and FST were generally observed, and the largest differences were recorded in the PC/CSW system. Replacement of PC with RCB, TCW or CSW slightly prolonged the time when pastes started losing their plasticity (IST), and the maximum variation was recorded in the pastes containing 25 wt.% CSW, or more (170 min, 20 min later than the REF paste). The slightly prolonged IST facilitates the transportation, placing and compaction operations of the concrete prepared with these blended cements. Although the FST lowered by 10-15 minutes in the RCB samples (220-225 min vs. the 235 min recorded for the REF paste), it hardly varied with the amount of RCB. The FST became progressively shorter with increasing amounts of TCW (up to 220 min with 50 wt.%) and, contrarily, gradually prolonged with CSW content (up to 270 min with 50 wt.%). This implied that the time in which the sample remained under plastic condition, required for handling the paste, mortar or concrete samples, hardly varied in the RCB/PC samples, became progressively shorter in the TCW-blended pastes (from 85 min with 15 wt.% TCW to 60 min with 50 wt.% TCW) and prolonged in those prepared with CSW (from 75 min with 15 wt.% to 100 min with 50 wt.%). The results of the PC/CSW blended systems coincided with those previously reported by Medina et al. (2013), who observed that partially replacing PC with CSW (10 wt.% or 20 wt.%) modified the rheology of pastes and retarded their hydration. The RCB/PC system results came close to those previously reported by Naceri et al. (2009), who observed shorter IST and FST in the cements developed by partially replacing clinker with

brick ceramic waste (up to 20 wt.%). However, differences in the results herein obtained (the IST was slightly longer in the RCB/PC systems) were attributed mainly to the increasing gypsum-to-clinker ratios used by Naceri et al. (2009) with higher ceramic contents, because those authors mixed a set amount of gypsum no matter what the clinker replacement was.

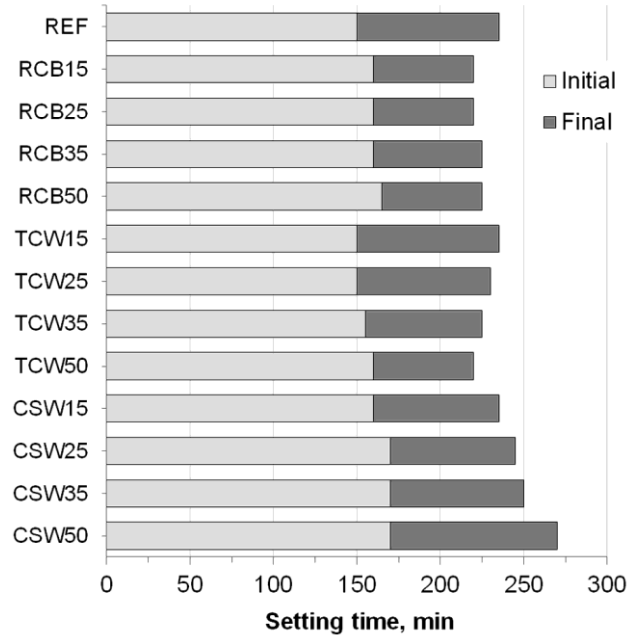


Fig. 3.5 Setting time of the blended RCB, TCW and CSW PC pastes.

3.3.4. Compressive strength of pozzolanic mortars

The evolution of compressive strength (MPa), strength activity index (SAI, %) and strength gain (SG, %) with the different study parameters (curing age, types and amount of ceramic waste used) are plotted in Figs. 3.6 to 3.8. To correlate the strength parameters with curing age, simple linear equations were established according to Eq. (3.4) for each ceramic waste and PC replacement percentage.

$$S_{PARAMETER} = a \cdot \ln(t) + b \quad (3.4)$$

Where:

$S_{PARAMETER}$ = Strength parameter: compressive strength (MPa), SG (%) or SAI (%);

t = curing age, days

ln = natural (based-e) logarithm

a and b = constants for each ceramic waste type and PC replacement percentage

As Fig. 3.6 shows, similar compressive strength results were obtained for a given replacement percentage, no matter what ceramic waste was used. Given that the three ceramic waste materials herein used had a close particle size distribution and similar $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ contents (Section 3.3.1), these results are mainly attributed to the pozzolanic reactivity of the amorphous phases formed during their production processes which, as

explained in Section 3.3.1, derive from the dehydroxylation of the clay (RCB) and the melting of feldspars (TCW, CSW). Although the strength values recorded at short curing ages (3 or 7 days) significantly lowered compared to the reference mortar, they came closer with the curing time, especially in the samples containing up to 25 wt.% ceramic waste (close to 50 MPa after 90 curing days).

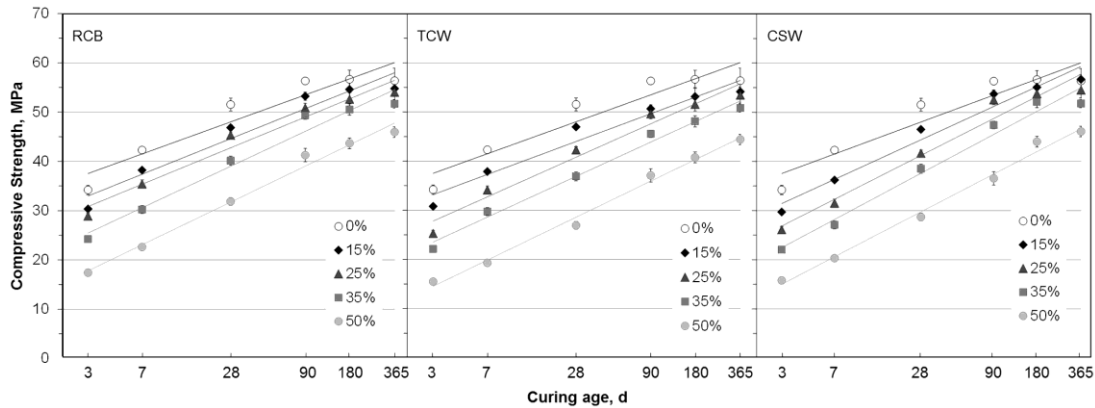


Fig. 3.6 Compressive strength of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C from 3 to 365 days.

As plotted in Fig. 3.7, all the mortars blended with up to 25 wt.% ceramic waste met the requirements set out in UNE EN 450-1 for fly ash (UNE EN 450-1:2013), and their SAI values were over 75% and 85% after 28 and 90 curing days, respectively. The 35 wt.% RCB mortars met the standard requirements; the 35 wt.% CSW mortars were at the limit and up to 25 wt.% TCW could be used according to these specifications. In addition to the pozzolanic effect, the slightly better results obtained when using RCB are also attributed to its higher water absorption when compared with that registered for TCW and CSW (15.76%, 6.28% and 0.69%, respectively (Pitarch et al., 2019)). The relatively high RCB water absorption progressively reduced the workability of the blended cements with increasing RCB contents and also diminished the effective water (that available to react with cement, determined as the total amount of water minus that absorbed by the ceramic waste particles). Thus, the reduction in the water to cement ratio, as widely known, improves strength and durability. However, the contribution on strength of these ceramic waste-based materials improved with curing time and all the ceramic waste/PC blended mortars presented similar long-term strength: all the mortars blended with 35 wt.% ceramic waste had SAI indices over 90% after being cured for 1 year. In other words, the strength of the mortars prepared with 65 wt.% PC reduced by only 10% after 365 curing days respect to the reference mortar (100% PC as binder). This means that these blended mortars are an interesting alternative that contributes to sustainable development in applications that do not require high strength at short curing times.

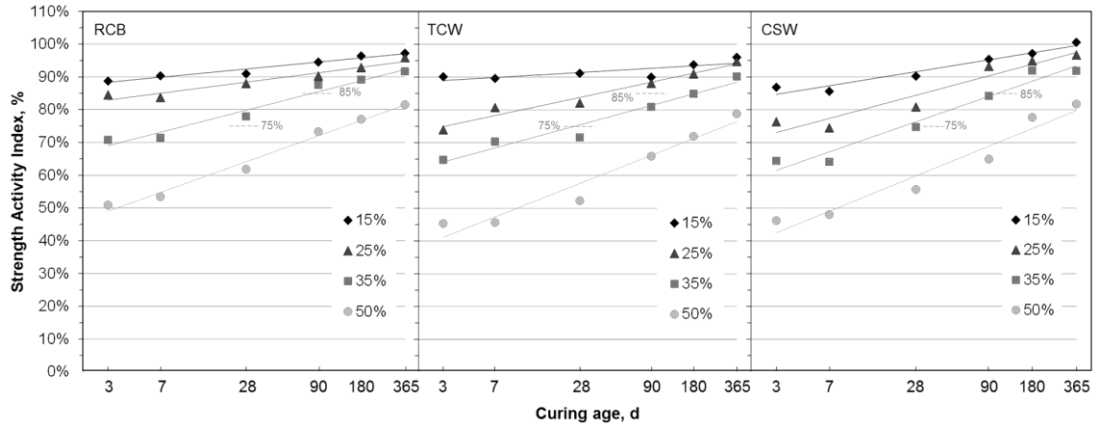


Fig. 3.7 Strength activity index of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C from 3 to 365 days.

The strength gain (SG) results reported in Fig. 3.8 show that RCB contributed some strength to the system with short curing ages (3 and 7 days). Although TCW and CSW presented some negative SG values after 3 and 7 curing days, they became positive with curing time, especially with increasing waste contents. In agreement with the compressive strength and SAI results, similar SG values were recorded after 365 curing days for a given replacement percentage whatever the ceramic waste material used.

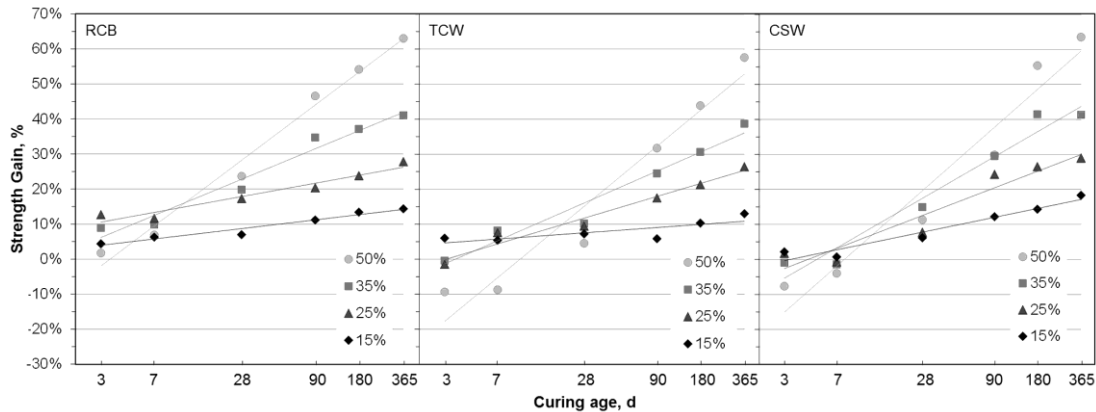


Fig. 3.8 Strength gain of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C from 3 to 365 days.

The regression data for the different ceramic waste materials and replacement percentages are presented in Table 3.4. Constant ‘a’ illustrates the slope of the linear regression, while ‘b’ indicates the intercept of the strength parameter (compressive strength, SAI or SG) with the Y axis. The generally obtained high coefficient of determination (R^2 typically higher than 0.94) denotes good simple linear regressions between strength parameters and the based-e logarithm of curing age. The slope of the linear regressions generally increased with the replacement percentage, which indicates a stronger influence with curing time with larger amounts of waste. Contrarily, the b-intercept values lowered with increasing ceramic contents, which agrees with the lower strength results and activity indices observed at short curing times. The positive b-intercept SG values obtained with up to 25 wt.% RCB confirmed some contribution of this waste at short curing ages.

Table 3.4 Linear regression data for the compressive strength, SG and SAI of RCB, TCW and CSW PC blended mortars.

Strength Regression	RCB					TCW					CSW					
	PC replacement, wt.%					PC replacement, wt.%					PC replacement, wt.%					
	0	15	25	35	50	0	15	25	35	50	0	15	25	35	50	
σ_c , MPa	a	4.69	5.21	5.34	6.07	6.25	4.69	4.84	5.82	5.98	6.29	4.69	5.81	6.43	6.77	6.59
	b	32.38	27.25	24.97	18.79	10.91	32.38	27.87	21.42	16.98	7.63	32.38	25.05	19.79	15.01	7.79
	R ²	0.89	0.94	0.96	0.97	0.99	0.89	0.95	0.97	0.99	0.99	0.89	0.97	0.97	0.98	0.99
SAI, %	a	-	0.018	0.025	0.048	0.068	-	0.011	0.040	0.051	0.074	-	0.031	0.051	0.066	0.078
	b	-	0.86	0.80	0.64	0.42	-	0.88	0.71	0.59	0.33	-	0.81	0.67	0.54	0.34
	R ²	-	0.95	0.94	0.97	0.99	-	0.63	0.96	0.95	0.95	-	0.94	0.92	0.96	0.94
SG, %	a	-	0.021	0.033	0.074	0.135	-	0.013	0.053	0.078	0.147	-	0.036	0.068	0.102	0.155
	b	-	0.02	0.07	-0.02	-0.17	-	0.03	-0.06	-0.10	-0.34	-	-0.04	-0.10	-0.17	-0.32
	R ²	-	0.95	0.94	0.97	0.99	-	0.63	0.96	0.95	0.95	-	0.94	0.92	0.96	0.94

The obtained results agree with those previously reported by Wild et al. (1997), who investigated the influence of firing temperature (600 to 1,100°C) on the pozzolanic activity of clays. These authors (Wild et al., 1997) observed that the mortars containing up to 20% of clay that had been calcined at 600-800°C gave good strength results after 28 curing days, while those prepared with clays calcined at higher temperatures (from 800°C to 1,100 °C) exhibited better strengths after 90 curing days. Mas et al. (2016) observed low pozzolanic activity for TCW at short curing ages, which became significant after 28 curing days (SG values from 10% to 32% with up to 50 wt.% PC replacement). Puertas et al. (2006), who investigated the pozzolanic behaviour of six different ceramic tile types, also concluded that they all presented pozzolanic activity after 15 curing days. The strength results came close to those previously reported by Lavat et al. (2009), who used three different roof tile types to replace up to 40 wt.% PC. These authors concluded that the partial replacement of PC with up to 20-30 wt.% did not significantly affect the compressive strength of the developed mortars. Similarly, no significant variations in the strength values were observed by Toledo Filho et al. (2007) when replacing up to 20 wt.% PC with ceramic brick waste (93% SAI after 28 days). The herein obtained SAI results also came close to those previously reported by Pereira de Oliveira et al. (2012), who recorded relative strength values of 85% and 80% in mortars containing 25 wt.% bricks and 25 wt.% tiles, respectively, after 28 curing days.

3.3.5. Microstructural evolution of the ceramic waste/PC blended binders

The derivative thermogravimetric curves of the reference paste (REF) and those containing 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at room temperature for 28 and 90 days, are plotted in Fig. 3.9. The total weight loss values (TWL) have been indicated in percentage. No significant differences were observed among the DTG curves recorded for the cements blended with the three different ceramic waste materials. The signals arising from 100°C to 180°C are attributed to the dehydration of ettringite and calcium silicate hydrates (CSH), while those appearing at slightly higher temperatures (180-240°C) are assigned to the dehydration of calcium aluminate and calcium aluminosilicate hydrates (CAH and CASH) (Mas et al., 2016; Payá et al., 2003). As expected, the intensity of these bands grew with curing time. The signal that arose due to the dehydroxylation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (520 to 600°C) was weaker on the DTG curve of the blended pastes (from -2.17 to -2.36 wt.% and from -2.54 to -2.77 wt.% in the 25 wt.% pastes cured for 28 and 90 days, respectively) than in the reference sample (-3.12 wt.% and -3.69 wt.% after 28 and 90 curing days, respectively). This was explained by the lower PC content (dilution effect), and by the pozzolanic contribution and particle effect of RCB, TCW and CSW which modifies the total amount of portlandite released during PC hydration.

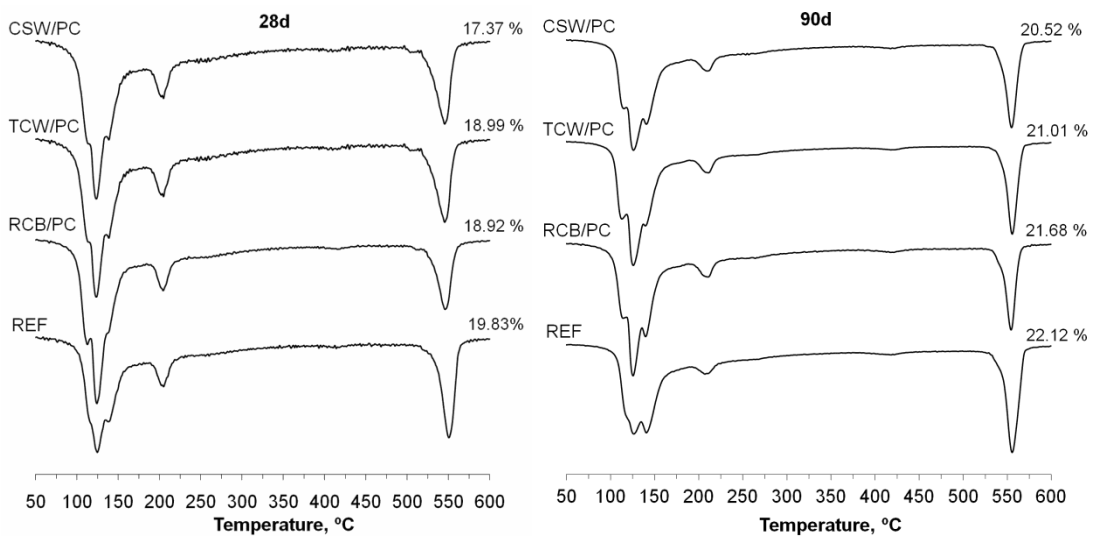


Fig. 3.9 DTG curves of the pastes prepared with 0 and 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 and 90 days.

The percentages of fixed lime calculated for the blended pastes prepared with 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 and 90 days, are shown in Fig. 3.10. The negative or nearly-zero values recorded in the 25 wt.% CSW and TCW pastes cured for 28 days denote higher $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contents than those theoretically expected in a paste prepared with 75 wt.% PC and without ceramic waste. In agreement with the compressive strength results, these negative fixed lime values indicate that, until 28 curing days, the particle effect generally prevailed over the pozzolanic reaction, and provided new nucleation sites that facilitated cement hydration (Payá et al., 2003). The bigger amounts of lime fixed by the RCB waste fall in line with the scarcely higher SAI values recorded for these mortars. These results

confirmed the slightly better pozzolanic activity exhibited by this waste up to 90 curing days, compared to that shown by the TCW and CSW powders.

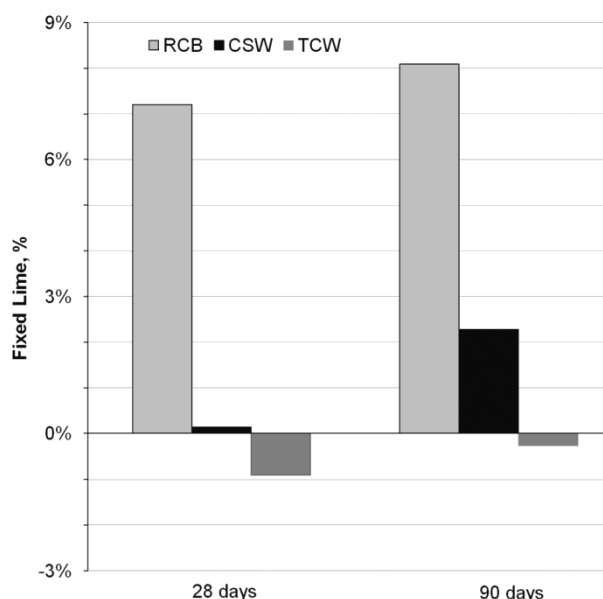


Fig. 3.10 Percentage of fixed Ca(OH)₂ determined for the ceramic waste/PC blended pastes prepared with 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 and 90 days.

The XRD spectra for the PC reference paste and those blended with 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at room temperature for 28 and 90 days, are plotted in Fig. 3.11. In line with the XRD spectra of the raw ceramic waste materials, signals due to quartz (Q, SiO₂, PDF #331161) appeared in all the blended pastes. Although some crystalline phases as mullite (M, Al₆Si₂O₁₃, PDF #150776), albite (A, NaAlSi₃O₈), microcline (m, KAlSi₃O₈), diopside (D, CaMg(SiO₃)₂) and rankinite (R, 2SiO₂·3CaO) had also previously been identified in the original RCB, TCW or CSW (Section 3.3.1, Fig. 3.2), they were not clearly distinguished in the spectra of the blended pastes. This was attributed to the small amount of ceramic waste in the paste (25 wt.%), the essentially amorphous nature of the formed CSH gel, and the high crystallinity of quartz, whose peaks partially hid those brought about by other minor phases.

The 28-days XRD diffractograms contained signals attributed to unreacted larnite (R, β-Ca₂SiO₄, PDF #330302). The peaks originated by the diffraction of portlandite (P, Ca(OH)₂, PDF #040733) showed a similar intensity in all the pastes except that containing RCB. Given the lower amount of PC in the blended pastes, this corroborated that the particle effect originated by the ceramic waste accelerated cement hydration. In agreement with the fixed lime values (Fig. 3.10), XRD results confirmed that RCB partially consumed Ca(OH)₂ via pozzolanic reactions.

All the pastes showed peaks that arose due to ettringite (E, Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, PDF #411451), which came about through the reaction between tricalcium aluminate and calcium sulphate, both contributed by PC. Signals originated by calcite (C, CaCO₃, PDF #050586) and Ca₄Al₂O₆CO₃·11H₂O carboaluminate (B, PDF #410219) were also distinguished

in all the pastes, while those arising due to $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ carboaluminate (L, PDF #360129) only appeared in the 28-days samples.

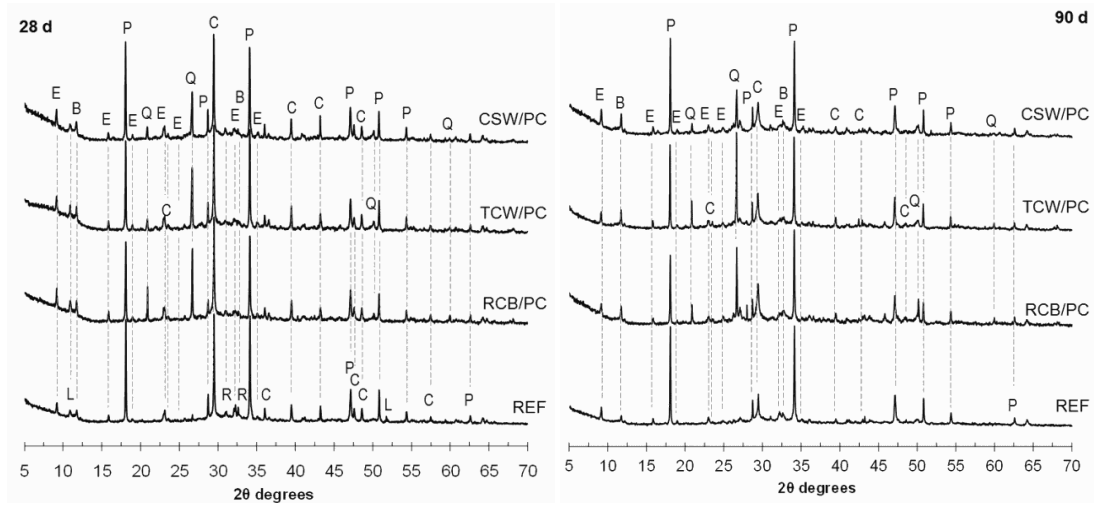


Fig. 3.11 X-ray diffractograms of the pastes prepared with 0 and 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 and 90 days. Q, quartz (SiO_2); E, ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$); P, portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); R, larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$); C, calcite (CaCO_3); B, carboaluminate

Fig. 3.12 shows the microstructure of the reference paste and those containing 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 days. As expected from the TGA and XRD tests, unreacted ceramic particles coexisted with plane hexagonal portlandite, ettringite needles and amorphous hydration products (CSH and CASH gels). These phases were differentiated both by their morphology and by their composition, determined by EDS microanalysis. The ceramic waste particles were completely surrounded by reaction products, and calcium silicate hydrate was the main reaction product observed.

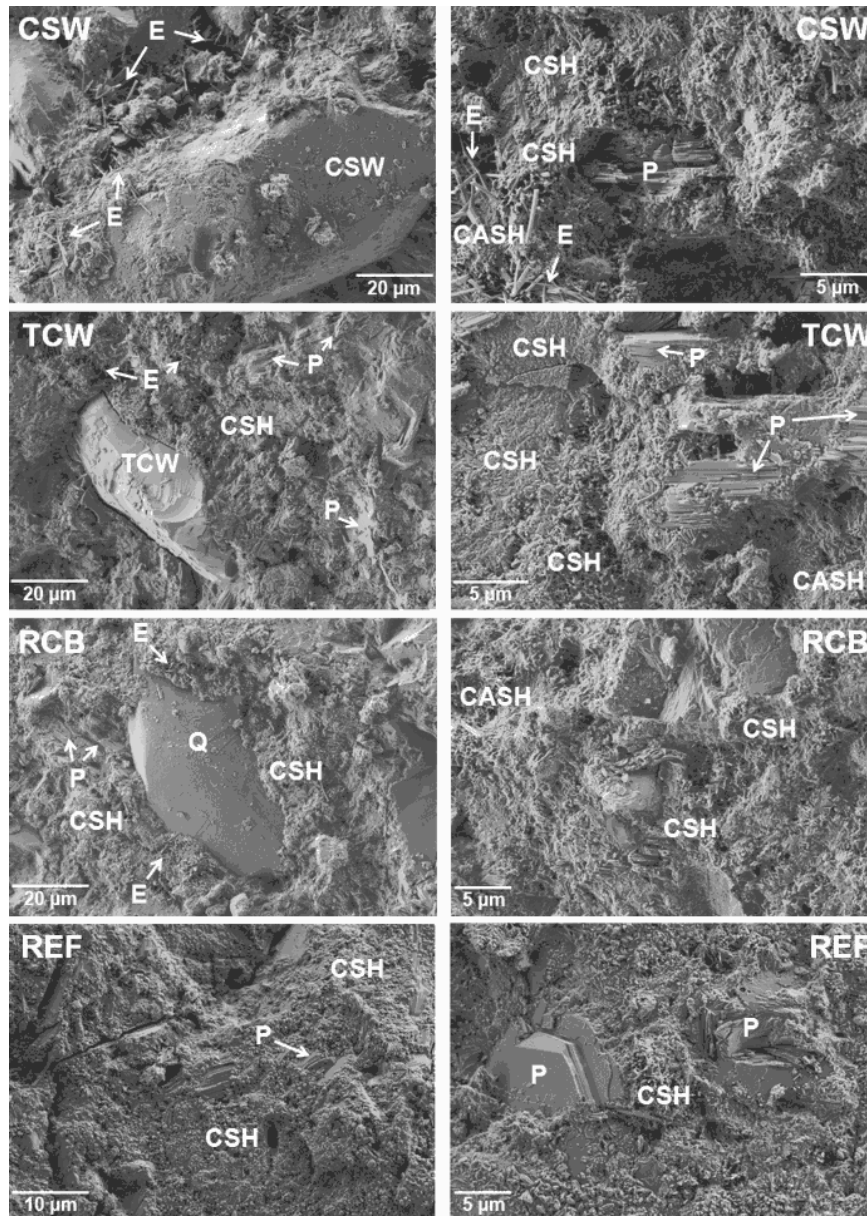


Fig. 3.12 FESEM images of the reference paste and those prepared with 25 wt.% RCB, TCW or CSW, cured at 20°C for 28 days. E: Ettringite; P: Portlandite; CSH: Calcium silicate hydrate; CASH: Calcium aluminosilicate hydrate; Q: Quartz; TCW: Tile ceramic waste; CSW:

3.3.6. Sustainability analysis

The results obtained after running the basic sustainability analysis of the developed ceramic waste/PC blended binders are summarised in Table 3.5. As observed, the e-energy and e-CO₂ values for the blended cements progressively lowered with increasing RCB, TCW or CSW contents. The E_s and C_s parameters, which considered the 28-day compressive strength, were calculated from the linear regression data (Table 3.4). In general terms, the E_s values for the blended cements were similar or slightly lower than those calculated for CEM I 42.5R, and were only higher when replacing 50 wt.% PC with ceramic waste. This was attributed mainly to two factors: 1) the relatively low compressive strength values exhibited by the 50 wt.% blended mortars, in which the dilution effect involved small amounts of

portlandite available for the pozzolanic reaction; 2) the crushed ceramic particles were milled under laboratory conditions. Thus, the employed energy would probably be lower if milling would be carried out in industrial installations, with less required energy and, consequently, lower E_s values would be achieved.

The e-CO₂ values also lowered with increasing percentages of ceramic waste, which yielded an interesting reduction for the C_s parameter, especially when replacing 25 wt.% and 35 wt.% PC. More specifically, the RCB/PC blended cements reduced C_s by 11.6% and 13.5% (compared to CEM I 42.5R) when using 25 wt.% and 35 wt.% RCB, respectively. These reductions were 7.3% and 8.6% with TCW and 7.0% and 8.2% with CSW (same PC replacement percentages). Due to the pozzolanic reaction evolution, these CO₂ emissions per tonne of cement and MPa further reduced with curing time. Consequently after 365 curing days, the following C_s reductions were determined: 16.2% and 22.7% for 25 wt.% and 35 wt.% RCB; 15.1% and 19.2% for the same amounts of TCW; 16.9% and 21.5% for the corresponding cements blended with CSW.

Table 3.5 E-energy, e-CO₂, ES and CS of the ceramic waste/PC blended cements.

Cement	PC Replacement, wt.%	e-Energy, MJ/ton	e-CO ₂ , kg CO ₂ /ton	E_s *, MJ/ton · MPa	C_s *, kg CO ₂ /ton · MPa
PC CEM I 42.5R	0	5500	750	114.6	15.62
RCB/PC	15	4929	655	110.5	14.67
	25	4549	591	106.4	13.82
	35	4169	527	106.8	13.51
	50	3598	432	113.4	13.61
TCW/PC	15	4929	655	112.0	14.88
	25	4549	591	111.5	14.48
	35	4169	527	113.0	14.29
	50	3598	432	125.9	15.10
CSW/PC	15	5003	659	112.7	14.85
	25	4672	599	113.3	14.54
	35	4341	539	115.5	14.34
	50	3844	448	129.2	15.07

*Values obtained for 28-days curing mortars.

In short, the partial replacement of PC with RCB, TCW or CSW allowed new binders to be designed with green chemistry principles. The developed ceramic waste/PC binders are environmentally friendly cements that allow waste materials to be reused, while lowering greenhouse gas emissions and the use of natural resources and energy associated with PC production. Additionally, a reduction in the cost of the newly-designed blended cements is expected because the emissions and costs linked with extracting and preparing natural raw materials also diminish, along with green taxes related to climate change policies.

3.4. Conclusions

This research assessed the influence of RCB, TCW and CSW ceramic waste materials as pozzolanic admixtures in PC-blended systems. According to the obtained results, the following conclusions were drawn:

- Consistency of pastes significantly increased with RCB content, hardly varied with TCW replacements, and slightly improved with larger amounts of CSW. These findings were attributed mainly to the water absorption of the ceramic waste materials.
- Replacing PC with these ceramic waste materials slightly prolonged the IST of the blended systems (up to 20 additional minutes). The FST was cut when RCB or TCW were used as pozzolanic admixtures (up to 15 minutes shorter than the reference paste), and progressively prolonged with CSW contents (up to 35 min longer).
- No significant differences in the mechanical properties of the developed mortars were observed when partially replacing PC with RCB, TCW or CSW. The TCW- and CSW-blended mortars containing up to 25 wt.% ceramic waste met the mechanical requirements set out for fly ashes, and presented SAI values over 75% and 85% after 28 and 90 curing days, respectively. RCB somewhat contributed to short-term compressive strength, and provided these SAI values with up to 35 wt.% contents.
- The mechanical contribution of all the ceramic materials improved with curing time. For a given percentage of replacement, similar compressive strength results were obtained after 365 curing days (over 50 MPa with up to 35 wt.% RCB, TCW or CSW, close to the 56 MPa recorded for the reference sample).
- The embodied energy and CO₂ emissions reduced with increasing replacements of PC with RCB, TCW or CSW. After 365 curing days, the calculated CO₂ emissions per tonne of used cement and MPa diminished from 15.1% to 16.9% (compared to PC CEM I 42.5R) when replacing 25 wt.% PC with any these ceramic waste materials.

The obtained results show that the three different herein used ceramic waste types are potential candidates to partially replace PC. Although further research must be conducted to effectively transfer these results to industry, *a priori* up to 25 wt.% PC can be replaced with any of these ceramic waste materials. This opens up the possibility of reusing regionally available ceramic waste as supplementary cementing material, helping to further reduce the carbon footprint associated with excessive PC use, as it minimizes emissions from transporting materials. Reusing and valorising RCB, TCW or CSW in PC-blended systems contributes to reduce not only the environmental impact caused by PC production, but also the accumulation of waste materials. This will promote sustainable development based on the design of green building materials.

3.5. Credit authorship contribution statement

A.M. Pitarch: Methodology, Investigation, Data curation, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. **L. Reig:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Supervision, Project administration, Writing - review & editing. **A.E. Tomás:** Investigation, Resources. **G. Forcada:** Investigation, Data curation, Writing - original draft. **L. Soriano:** Methodology, Resources, Formal analysis, Writing - review & editing. **M.V. Borrachero:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing - review & editing. **J. Payá:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing. **J.M. Monzó:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing.

3.6. Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

3.7. Acknowledgements

The authors are grateful to the Spanish Ceramic Tile Manufacturers' Association (ASCER) for supporting this study through the collaboration agreement with Universitat Jaume I (*Aula Cerámica*).

They also thank the Electron Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València and the Central Service for Scientific Instrumentation of the Universitat Jaume I of Castellón for helping with the microstructural characterisation tests.

3.8. References

- Ay, N., Ünal, M., 2000. The use of waste ceramic tile in cement production, *Cem.Concr. Res.* 30, 497–499.
- Baronio, G., Binda, L., 1997. Study of the pozzolan activity of some bricks and clays, *Constr. Build. Mater.* 11 (1), 41-46.
- Bernasconi, A., Diella, V., Pagani, A., Pavese, A., Francescon, F., Young, K., Stuart, J., Tunncliffe, L., 2011. The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31 (8), 1353-1360, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.006>
- BIA, 2006. The Brick industry association, Technical notes on brick construction. Manufacturing of brick. December 2006. Available online: <http://www.gobrick.com/portals/25/docs/technical%20notes/tn9.pdf>. (accessed on 07 June 2018).
- Binici, H., Kapur, S., Arocena, J., Kaplan, K., 2012. Cem. Concr. Compos. The sulphate resistance of cements containing red brick dust and ground basaltic pumice with sub-microscopic evidence of intra-pore gypsum and ettringite as strengtheners, *Cem. Concr. Compos.* 34, 279–287. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.10.001.
- CEMBUREAU, Activity report 2018. Built in concrete, made with cement, viewed online on 13 March 2020 < <https://cembureau.eu/news-views/publications/>>
- Filho, R.D.T., Gonçalves, J.P., Americano, B.B., Fairbairn, E.M.R., 2007. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil, *Cem. Concr. Res.* 37 (9), 1357-1365. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.005.
- Gobierno de España, 2020. <https://energia.gob.es/es-es/Paginas/index.aspx> (accessed on 13 June 2020)
- Hammond, G., Jones, C., 2011. Embodied carbon. The inventory of carbon and energy (ICE).
- Imbabi, M.S., Carrigan, C., McKenna, S., 2012. Trends and developments in green cement and concrete technology, *Int. J. Sustain. Built Environ.* 1, 194–216. <https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2013.05.001>.
- Jacoby, P.C., Pelisser, F., 2015. Pozzolan effect of porcelain polishing residue in Portland cement, *J. Clean. Prod.* 100, 84–88. doi:10.1016/j.jclepro.2015.03.096.

- Kajaste, R., Hurme, M., 2016. Cement industry greenhouse gas emissions - Management options and abatement cost, *J. Clean. Prod.* 112, 4041–52. doi:10.1016/j.jclepro.2015.07.055.
- Lavat, A.E., Trezza, M. A., Poggi, M., 2009. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture, *Waste Manag.* 29, 1666–1674. doi:10.1016/j.wasman.2008.10.019.
- Maddalena, R., Roberts, J.J., Hamilton, A., 2018. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements, *J. Clean. Prod.* 186. doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138.
- Mas, M.A., Monzó, J., Payá, J., Reig, L., Borrachero, M.V., 2016. Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement, *Adv. Cem. Res.*, 28 (4), 221–232. <http://dx.doi.org/10.1680/jadcr.15.00021>.
- Medina, C., Banfill, P.F.G., De Rojas, M.I.S., Frías, M., 2013. Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste, *Constr. Build. Mater.* 40, 822–831. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.112.
- Mohammed, S., 2017. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review, *Constr. Build. Mater.* 140, 10–19. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078.
- Naceri, A., Hamina, M.C., 2009. Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar, *Waste Manag.* 29, 2378–2384. doi:10.1016/j.wasman.2009.03.026.
- Puertas, F., Barba, A., Gazulla, M. F., Gómez, M. P., Palacios, M., Martínez-Ramírez, S., 2006. Ceramic wastes as raw materials in portland cement clinker fabrication: characterization and alkaline activation, *Mater. Constr.*, Vol. 56, 281, 73-84. ISSN: 0465-2746. <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i281.94>
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Velázquez, S., 2003. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 33 (4), 603–609.
- Pereira de Oliveira, L.A., Castro Gomes, J.P., Santos, P.M.S., 2012. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components, *Constr. Build. Mater.* 31, 197–203. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
- Pitarch, A. M., Reig, L., Tomás, A. E., López, F. J., 2019. Effect of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware recycled aggregates on structural concrete properties, *Waste Biomass Valor.*, 10, 1779-1793, <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0154-0>.
- RC-16, 2016. Ministry of Public Works. Instrucción para la Recepción de Cementos (Cement Reception Instruction). Madrid, Spain.
- Reig, L., Tashima, M. M., Soriano, L., Borrachero, M. V., Monzó, J., Payá, J., 2013a. Alkaline Activation of Ceramic Waste Materials, *Waste Biomass Valor.* 4, 729–736. DOI 10.1007/s12649-013-9197-z.
- Reig, L., Tashima, M.M., Borrachero, M.V., Monzó, J., Cheeseman, C.R., Payá, J., 2013b. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste, *Constr. Build. Mater.* 43, 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031>.

- Reig, L., Soriano, L., Tashima, M. M., Borrachero, M. V., Monzó, J., Payá, J., 2018. Influence of calcium additions on the compressive strength and microstructure of alkali-activated ceramic sanitary-ware, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (7), 3094-3104. <https://doi.org/10.1111/jace.15436>.
- Rodier, L., Savastano, H., 2018. Use of glass powder residue for the elaboration of eco-efficient cementitious materials, *J. Clean. Prod.* 184, 333–341. doi:10.1016/j.jclepro.2018.02.269.
- Sánchez de Rojas, M. I., Marín, F., Rivera, J., Frías, M., 2006. Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (12), 3701–3705. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01279.x.
- Turanli, L., Bektas, F., Monteiro, P.J.M., 2003. Use of ground clay brick as a pozzolanic material to reduce the alkali – silica reaction, *Cem. Concr. Res.* 33, 1539–1542. doi:10.1016/S0008-8846(03)00101-7.
- UNE EN 450-1:2013: Fly ash for concrete. Part 1: Definition, specifications and conformity criteria.
- Wild, S., Khatib, J.M., O’Farrell, M., 1997. Sulphate resistance of mortar, containing ground brick clay calcined at different temperatures. *Cem. Concr. Res.*, 27 (5), 697-709. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00059-8).
- Xiao, R., Ma, Y., Jiang, X., Zhang, M., Zhang, Y., Wang, Y., Huang, B., He, Q., 2020. Strength, microstructure, efflorescence behavior and environmental impacts of waste glass geopolymers cured at ambient temperature, *J. Clean. Prod.* 252. doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119610.
- Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G., Dondi, M., 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties, *J. Non. Cryst.Solids.* 357, 3251–3260. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020.



Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material

Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material

A.M. Pitarch ^a, L. Reig ^a, A. Gallardo ^a, L. Soriano ^b, M.V. Borrachero ^b, S. Rochina ^a

^a EMC - Department of Mechanical Engineering and Construction, Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, Spain.

^b ICITECH - Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Grupo de Investigación en Química de los Materiales (GIQUIMA), Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain.

Corresponding author: L. Reig, lreig@uji.es; ID orcid.org/0000-0001-5683-2779

E-mail addresses: pitarcha@uji.es; lreig@uji.es; gallardo@uji.es; al259184@uji.es, lousomar@upvnet.upv.es, vborrhachero@cst.upv.es

Abstract:

Spent fluorescent lamps glass (SFLG) waste, manually and mechanically processed in a lamps waste treatment plant, was used to partially replace up to 50 wt.% portland cement (PC). Both waste types exhibited similar pozzolanic activity. The mortars containing up to 35 wt.% SFLG met the specifications for other pozzolanic materials (e.g. fly ash) and, after 90 curing days, their compressive strength values were similar to or higher than those of the 100% PC sample (58.8 MPa). Our results provide an alternative reutilization process for this hazardous waste to reuse SFLG as-received (no washing to reduce mercury) and contributes to less PC use.

Keywords: Portland cement; spent fluorescent lamp glass; pozzolanic activity; compressive strength; microstructure.

4.1. Introduction

Discharge and fluorescent lamps contain chemical elements, such as mercury and phosphorous dust, to generate light. Given the high toxicity of mercury, European Directive 2011/65/EU (2011), which restricts the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (EEE), limits mercury concentrations according to the type of lamp and its power. As described by Rey-Raap and Gallardo (2012), part of the mercury contained in discharge and fluorescent lamps generates visible light, while another part interacts with glass and phosphor powder. In lamps treatment plants, where glass waste is separated and recovered, the dust inside lamps is collected by blowing in order to reuse mercury in new lamps. Therefore, the glass collected after treating lamps contains both the mercury diffused into glass and that coming from the dust residue that could not be completely removed. According to the data reported by Rey-Raap and Gallardo (2013), the mercury concentration in spent fluorescent lamps (SFL) falls within the 2.37 ± 0.50 mg/g range (average of compact and linear lamps from various manufacturers, places and years). As these authors concluded (2012), at the end of lamps' useful life 13.66% of mercury diffused in glass during the working hours, while phosphor powder contains 85.76% of mercury (the remaining 0.58% lies in the vapour phase). Consequently, this glass waste is

classified as hazardous, with code 20 01 21 - Fluorescent tubes and other waste containing mercury according to Spanish order MAM/304/2002 (BOE-A-2002-3285). As reported by Ambilamp (www.ambilamp.es), a non-profit Spanish association composed of more than 400 up-lighting companies, 2,616 tonnes of lamps were separately collected in 2018, of which 152.2 tonnes were light-emitting diode (LED) lamps and the remaining 2,483 tonnes (93.87%) were non-LED lamps (composed of 80.66 wt.% of glass) (Ambilamp, 2019). The data provided by the Integrated Industrial Register (RAEE, 2020) showed that 5,475.0 tonnes of lamps (discharge, fluorescent and LED) were placed in the Spanish market in 2019. This implies that approximately 93.87% of them (5,139.38 tonnes) contained mercury and, consequently, 4,145.4 tonnes of glass contaminated by this toxic element (80.66 wt.% of the lamps) will be generated at the end of their useful life.

Although glass can generally be recycled several times with no loss of quality, according to Mehta and Ashish (2019) the remelting process is very sensitive to any contamination (only 5 g of contaminated glass may influence a tonne of material during manufacturing). Besides, different reviews (Jiang et al., 2019; Mohajerani et al., 2017; Yao et al., 2018) have summarised the different construction applications in which glass has been successfully reused: as recycled aggregate in asphalt mixtures, as fine aggregate in concrete, to produce foam glass and lightweight aggregates, to manufacture clay bricks, as a raw material in ceramic glaze (partially replacing common frits), to synthesise heat storage materials, as a raw material in eco-cement, as recycled aggregates in road bases and subbases (Cabrera et al., 2020), as a precursor in geopolymers (Zhang et al., 2017) or to partially replace portland cement (PC). However, the mercury contained in spent fluorescent lamps glass (SFLG) waste limits its reutilisation possibilities, especially in applications that require high temperatures (i.e. glass or frits) as mercury gases can be released. As reducing mercury content in SFLG waste is expensive and difficult, the reutilisation of this hazardous waste is limited, so it is usually dumped in landfills with hazardous waste. As explained by Rey-Raap and Gallardo (2013), although some technologies have attempted to remove or reduce mercury content in SFLG waste, most of them cannot completely eliminate the phosphor powder attached to glass (Rey-Raap and Gallardo, 2012). This makes the possibility of reusing and valorising SFLG waste to partially replace PC particularly interesting, because its reutilisation as a pozzolanic admixture would allow large amounts of a hazardous waste to be reused as-received, without having to wash or apply additional treatments to remove either the phosphorous powder adhered to surfaces or the mercury diffused in glass. There is even the possibility of mercury being encapsulated in the cementitious matrix at the end of the mortar or concrete's useful life, which would convert hazardous waste into inert. However, to avoid overextending this work, mercury leaching in the SFLG/PC binders developed will be presented in another supplementary publication.

Other benefits gained from partially replacing PC with SFLG waste are those that derive from reducing the amount of employed cement. As previously reported, between 560 and 710 kg CO₂ per tonne of produced cement were released to the atmosphere in 2017 (net CO₂ emissions, variation depending on the production region) (CSI, 2005). According to the European Cement Association based in Brussels (CEMBUREAU, 2019), almost 4 billion tonnes of cement were produced worldwide in 2018, which implies that approximately 2.3–2.9 billion tonnes of CO₂ were globally released by the cement industry in this period. Therefore, reusing SFLG as a supplementary cementitious material will also contribute to preserve natural resources and to minimise energy and the carbon footprint associated with PC production (Rey-Raap and Gallardo, 2012; Mehta and Ashish, 2019; Jiang et al., 2019; Mohajerani et al., 2017; Yao et al., 2018).

The pozzolanic activity of different glass waste types has been successfully proven in previous research (Mehta and Ashish, 2019; Jiang et al., 2019; Mohajerani et al., 2017; Mejdí et al., 2019; Elaqlra and Rustom, 2018; Aliabdo et al., 2016; Mirzahosseini and Riding, 2015; Bignozzi et al., 2015; Mirzahosseini and Riding, 2014; Pachideh et al., 2020]. Several of these studies (Yao et al., 2018; Elaqlra and Rustom, 2018; Mirzahosseini and Riding, 2014,2015; Bignozzi et al., 2015) concluded that the reactivity of glass depends considerably on the curing temperature, chemical composition, and particle size of powder. Mohajerani et al. (2017), who reviewed using waste glass in construction applications, observed that previous research mainly focused on soda-lime glass, the most frequently used. Hence given the strong influence of glass composition on its pozzolanic behaviour (Bignozzi et al., 2015; Mirzahosseini and Riding, 2014), together with the nature of the SFLG waste herein used (hazardous), the present study may contribute new significant knowledge to existing research.

As possible drawbacks that may arise when partially replacing PC with SFLG waste, various studies draw our attention to alkali-silica expansive reactions (ASR), which take place between alkalis provided by glass particles (alkali-rich) and silica (Mehta and Ashish, 2019; Mohajerani et al., 2017; Yao et al., 2018; Mejdí et al., 2019; Kamali and Ghahremaninezhad, 2015; Chandra Paul et al., 2018; Zheng, 2016). However, all these studies agree that ASR occur mainly when glass is used to replace natural aggregates, and no deleterious expansion by ASR is observed below a certain particle size. Although no consensus has been reached on the recommended maximum size to be employed for avoiding ASR, the most restrictive (minimum) reported particle size is 100 μm (Mohajerani et al., 2017). As the SFLG waste particles used in this study were crushed and milled below this limit to promote their reactivity, expansive ASR has not been evaluated.

In short, the present work aims to use SFLG waste to partially replace PC which, apart from reducing the amount of employed PC, would provide a reutilisation alternative for a waste that is generally deposited in hazardous landfills because removing its mercury demands specific and expensive treatment. No previous treatment to minimise the mercury content (diffused in glass, or provided by the attached phosphorus dust) will be applied prior to its use in the PC blended binders. Additionally, if mercury is encapsulated by the binding matrix and the amount of leached mercury is below the limits set out in regulations (BOE-A-2013-4291), this hazardous waste could become inert at the end of the cementitious component's useful life. However, these complementary studies will be the target of future work.

4.2. Experimental

4.2.1. Experimental flow chart

Fig. 4.1 summarizes the experimental process followed to conduct the present research. As shown, two different types of SFLG waste, manually and mechanically processed (MAN and MEC, respectively) were used. They were crushed and milled to reduce their particle size and increase their reactivity and, after their characterization, they were used to develop SFLG/PC blended binders (0 to 50 wt.% PC replacement). Pastes and mortars were prepared to assess the pozzolanic activity of the MAN and MEC glass waste, by means of microstructural and mechanical characterization tests. The different stages of the process are properly described in the following sections 4.2.2 to 4.2.5.

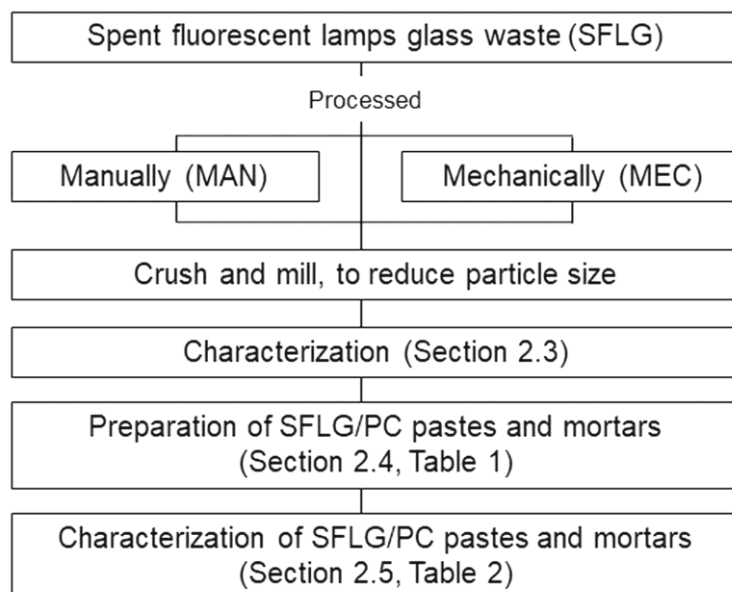


Fig. 4.1 Experimental process followed to assess the pozzolanic activity of the SFLG waste, manually and mechanically processed.

4.2.2. Materials

In this study, two different hazardous glass waste types were supplied by VAERSA, a company that treats lighting and energy accumulators waste in the Valencian Community (east Spain). Glass waste was recovered from spent fluorescent lamps (SFL), which had reached the end of their useful life, following two different treatments: manual (MAN, Fig. 4.2a) and mechanical (MEC, Fig. 4.2b). As explained by Rey-Raap and Gallardo (2012, 2013), during the mechanical process, the ends of the SFL are cut with a flame. Some phosphor powder, which was introduced to provide light during the lamps' useful lives, is blown and recovered with compressed air. Then negative pressure is applied to break tubes. The remaining materials (glass, plastic, metal) are separated by electromagnetism and density differences. The supplied glass pieces fell within the 2-5 cm range and were used as-received, without washing or applying additional treatments to remove the phosphor powder attached to their surfaces. Samples were prepared with PC type CEM I 42.5R, which complies with UNE EN 197-1:2011 specifications. Siliceous sand with a fineness modulus of 2.74 and particles smaller than 2 mm was used in mortars.



Fig. 4.2 The original spent fluorescent lamps: a) Manually processed; b) Mechanically processed.

4.2.3. Spent fluorescent lamps glass waste preparation and characterisation

SFLG was crushed in a BB200 Retsch jaw crusher (Ibertest) and particles were sieved until they were all smaller than 2 mm. These particles were milled for 8 h in an Orto-Alresa ball mill, where 1,110 g of glass waste and 4,860 g of alumina balls (diameters ranging from 15 to 40 mm) were used. The granulometric distribution of the milled glass waste was determined by laser diffraction in a Mastersizer 2000 (Malvern instruments). The chemical composition of both SFLG waste types was evaluated in a Bruker S4 Pionner spectrometer, and their crystalline phases were analysed by X-ray diffraction (XRD) in a Brucker AXS D4 Endeavor powder diffractometer with Cu K α radiation at 20 mA and 40 kV, from 5° to 55° 2 theta degrees. An scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM-7001F, electron gun within the 0.1-30 kV range, equipped with an EDX-WDX detector and the INCA 350 software (Oxford), was used to investigate the morphology of the milled MAN and MEC powders. Thermogravimetric analyses (TG) of the glass waste were performed in a TGA/SDTA851e/LF/1600 (Mettler Toledo) using alumina crucibles in an air atmosphere at a heating rate of 20°C/min, from 35°C to 1,000°C.

4.2.4. Sample preparation

Mortars were prepared following the process established in Standard UNE EN 196-1:2005 using a binder:sand:water ratio of 1:3:0.5 (in weight). The SFLG waste, manually (MAN) and mechanically (MEC) obtained, was used to replace 0 to 50 wt.% PC CEM I 42.5R. Pastes and mortars were cured under controlled conditions at 20°C and 95% relative humidity for 365 days. Table 4.1 summarises the variables of this study.

Table 4.1 Variables of the process used to develop SFLG/PC blended samples.

Glass waste type	Designation	Binder:sand:water ratio	PC Replacement, wt.%	Curing temperature, °C	Curing time, days
-	REF		0		
Manual	MAN15		15		
	MAN25		25		
	MAN35		35		
	MAN50	1:3:0.5	50	20	3, 7, 28, 90, 180 and 365
Mechanical	MEC15		15		
	MEC25		25		
	MEC35		35		
	MEC50		50		

4.2.5. Pastes and mortars characterisation

Table 4.2 summarises the different tests herein run. The setting time was investigated in pastes following Standard UNE EN 196-3:2005. The amount of water was kept constant (147.5 g) and the initial PC content (500 g) was replaced with the different percentages of SFLG waste (0 to 50 wt.%). The equipment and test conditions employed for the SEM and XRD analyses were those previously described in Section 4.2.3. Although the same equipment was also used for the thermogravimetric tests, the TG tests in pastes were run

from 35 to 600°C in a N₂ atmosphere at a heating rate of 10°C/min in aluminium crucibles (100 µl) with manually perforated lids.

Table 4.2 Tests performed to characterise the developed SFLG/PC blended samples.

Designation	Pastes			Mortars	
	Setting time	TG, Curing age	XRD, Curing age	SEM, Curing age	Compressive Strength, curing age
REF	√	7, 28, 90, 365	7, 28, 90, 365	28	3, 7, 28, 90, 180, 365
MAN15				-	
MAN25	√	7, 28, 90, 365	7, 28, 90, 365	28	3, 7, 28, 90, 180, 365
MAN35				-	
MAN50				28	
MEC15				-	
MEC25	√	7, 28, 90, 365	7, 28, 90, 365	28	3, 7, 28, 90, 180, 365
MEC35				-	
MEC50				28	

The compressive strength of the developed mortars was evaluated from 3 to 365 curing days in a MEH-3000 PT/W (Ibertest) following Standard UNE EN 196-1:2005. The Strength Gain attributed to the pozzolanic reaction (SG, calculated according to Eq. 4.1) and the Strength Activity Index (SAI, relative strength between the blended SFLG/PC and REF mortars) were determined for each waste type, PC replacement and curing age.

$$SG(\%) = \frac{S_{POZ} - (S_{REF} \cdot PC)}{S_{REF} \cdot PC} \cdot 100 \quad (4.1)$$

where:

S_{POZ} = compressive strength of the SFLG/PC blended mortar, MPa

S_{REF} = compressive strength of the reference mortar, MPa

PC = percentage of portland cement in the SFLG/PC blended mortar, per unit.

4.3. Results and Discussion

4.3.1. Characteristics of the spent fluorescent lamps glass waste

The MAN and MEC glass waste was milled for 8 h. As reported in Table 4.3, the milled powders had a mean diameter close to 20 µm, with 10 vol.% of particles under 2 µm and 90 wt.% vol. below 60 µm.

Table 4.3 Granulometric parameters of the MAN and MEC SFLG waste milled for 8 h.

PFLG waste	Mean diameter, μm	d_{10} μm	d_{50} μm	d_{90} μm
MAN	20.30	1.87	10.90	49.10
MEC	22.60	1.85	11.70	59.60

According to the studies by Jiang (2019) or Mirzahosseini and Riding (2015), glass particles below $75 \mu\text{m}$ exhibit pozzolanic reactivity and inhibit an alkali silica reaction (ASR). Mirzahosseini and Riding (2015), who investigated the influence of particle size ($63\text{-}75 \mu\text{m}$, $25\text{-}38 \mu\text{m}$ and $0\text{-}25 \mu\text{m}$ ranges) on the pozzolanic activity of green glass powder, concluded that smaller particle sizes significantly improved pozzolanic reactivity because a bigger surface area of particles facilitates glass dissolution and, consequently, improves the kinetics of the reaction and strength development. Shi et al. (2005) investigated the partial replacement of PC with glass waste with the same chemical composition, but four different finenesses. They also observed that replacing PC with ground glass powder reduced ASR-induced expansion. These results were corroborated by the review by Mohajerani et al. (2017), in which deleterious ASR were not reported in the literature when using glass powder with a particle size smaller than $100 \mu\text{m}$.

Table 4.4 shows the chemical composition of the two SFLG waste types herein used (MAN and MEC). Both glass types were composed of approximately 75% of SiO_2 , and presented relatively high Na_2O contents (7.6% and 12.2% for MAN and MEC, respectively). This chemical composition comes close to that reported by Mohajerani et al. (2017) for soda-lime glasses (containers, light bulbs, etc.), whose SiO_2 and Na_2O contents fell within the 66-75% and 12-17% range, respectively. However, the CaO content was lower than that expected for these glass types (5-12%) (Mehta and Ashish, 2019; Jiang et al., 2019; Mohajerani et al., 2017). As highlighted by Mejdí et al. (2019), the relatively high SFLG waste alkali content increases the risk of deleterious alkali silica gels forming (N,K-(C)-S-H). However, the scientific community acknowledges that below a given particle size (which oscillates from 0.1 to 1 mm, depending on the study performed (Mohajerani et al., 2017), the pozzolanic reaction generally occurs faster than ASR, which reduces the expansion risk (Mehta and Ashish, 2019; Yao et al., 2018; Mejdí et al., 2019; Elaqla and Rustom, 2018; Kamali and Ghahremaninezhad, 2015; Chandra Paul et al., 2018; Zheng 2016). As 90 vol.% of the SFLG waste particles used herein were smaller than $60 \mu\text{m}$ (Table 3), no ASR expansion was expected. Previous studies confirm that using glass waste as a supplementary cementitious material (SCM) even reduces ASR between glass aggregates and the cementitious matrix (Mohajerani et al., 2017; Yao et al., 2018; Elaqla and Rustom, 2018; Kamali and Ghahremaninezhad, 2015; Chandra Paul et al., 2018; Zheng 2016).

Table 4.4 Chemical composition of the SFLG waste, MAN and MEC, wt.%.

SFLG waste	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MgO	K_2O	BaO	ZnO	ZrO_2	PbO	Other	LOI*
MAN	75.7	7.6	2.9	5.2	1.0	2.6	2.4	1.0	0.35	0.32	0.25	0.65
MEC	74.2	12.2	4.4	3.1	1.9	1.8	1.3	0.2	0.05	0.06	0.55	0.36

*Loss on ignition determined at $1,000^\circ\text{C}$

As Fig. 4.3 shows, both the MAN and MEC glass waste exhibited a significant deviation from the baseline, differentiated as two bands: from 5 to 15 and from 15 to 40 2θ degrees. As expected from previous studies (Mehta and Ashish, 2019; Jiang et al., 2019; Mejdi et al., 2019), this corroborates the essentially amorphous structure of the glass waste. Although minor signals originated by the diffraction of crystalline vaterite (V, CaCO₃, PDF #330268), hydrotalcite (T, Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4(H₂O), PDF #141191) and natron (N, Na₂CO₃·10H₂O, PDF # 15800) were also distinguished, they were attributed to carbonation of the sample during storage and handling. In agreement with Mohammed (2017), the fact that the sum of SiO₂ + Al₂O₃ exceeded 70% (80.9% and 77.3% for the MAN and the MEC glass waste, respectively), together with the insignificant amount of crystalline phases in the material, they are good indicators of a possible pozzolanic reactivity.

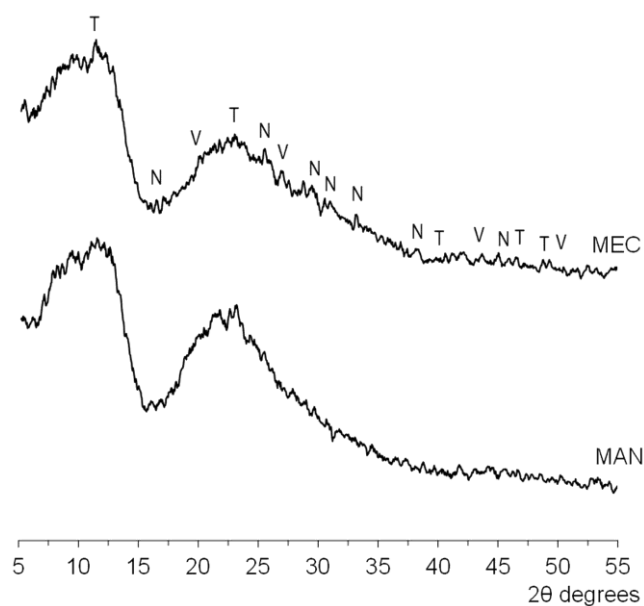


Fig. 4.3 X-ray diffractogram of the SFLG waste types MAN and MEC. V, vaterite (CaCO₃); T, hydrotalcite (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4(H₂O)); N, natron (Na₂CO₃·10H₂O).

Fig. 4.4 shows the micrographs of the milled glass powder. Both waste types MAN and MEC exhibited a similar morphology, with fine irregular particles with sharp edges, as well as flat and smooth surfaces.

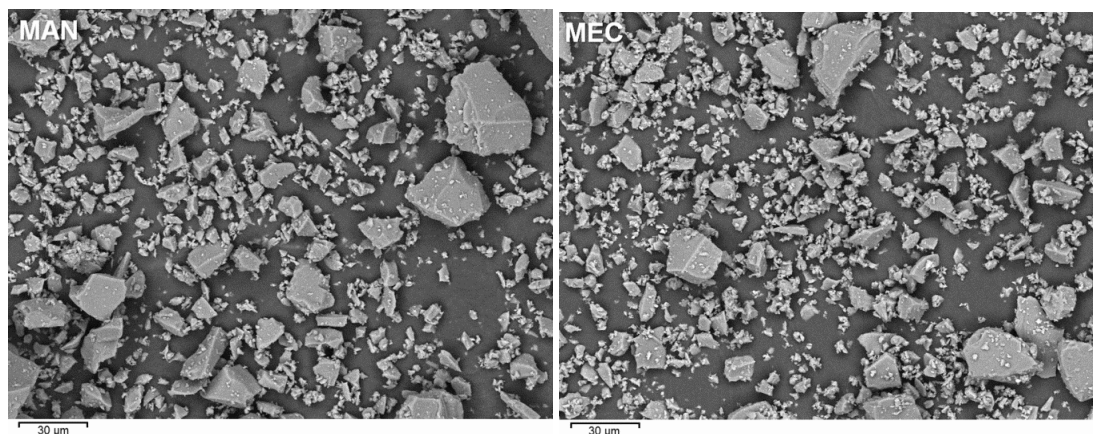


Fig. 4.4 Scanning electron microscope images of the milled SFLG waste: a) MAN; b) MEC.

4.3.2. Setting time of the SFLG/PC blended pastes

Fig. 4.5 shows the variation in the initial and final setting times (IST and FST, respectively) with the different amounts (0 to 50 wt.%) and types of SFLG waste (MAN and MEC). All the pastes complied to UNE EN 197-1:2011 specifications as they presented an IST longer than 60 minutes. The IST of the REF paste (165 min) became slightly shorter with the partial PC substitution with the MAN waste, and progressively prolonged with the mechanically processed glass (MEC, up to 200 minutes). The FST generally prolonged with the partial PC replacement with both waste types: from the 210 minutes recorded for the REF paste, up to the maximum 270 minutes exhibited by paste MEC50. The time under the plastic condition generally prolonged in the SFLG/PC blended pastes. Although it slightly varied when up to 25 wt.% MAN waste was incorporated (up to 55 minutes vs. the 45 minutes exhibited by the REF paste), it progressively prolonged with higher MAN glass waste contents (up to 80 minutes with 50 wt.%) or in the samples prepared with mechanical waste (within the 70-75 minutes range, whatever the MEC glass waste content).

The results obtained with up to 25 wt.% MAN waste were similar to those previously reported by Kamali and Ghahremaninezhad (2015), who observed no significant variations in the IST and a minor reduction in the FST when replacing up to 20% PC in concrete with two different glass powder types (derived from glass fibre waste and recycled glass). The setting times recorded with higher MAN contents or with the MEC glass waste came closer to those previously reported by Elaqla and Rustom (2018) or Patel et al. (2019), who observed a slight delay in PC hydration when replacing PC with up to 30% and 20% glass powder, respectively. As suggested by Patel et al. (2019), this delay could be explained by the dilution effect as pozzolanic reactions do not occur in such short curing times.

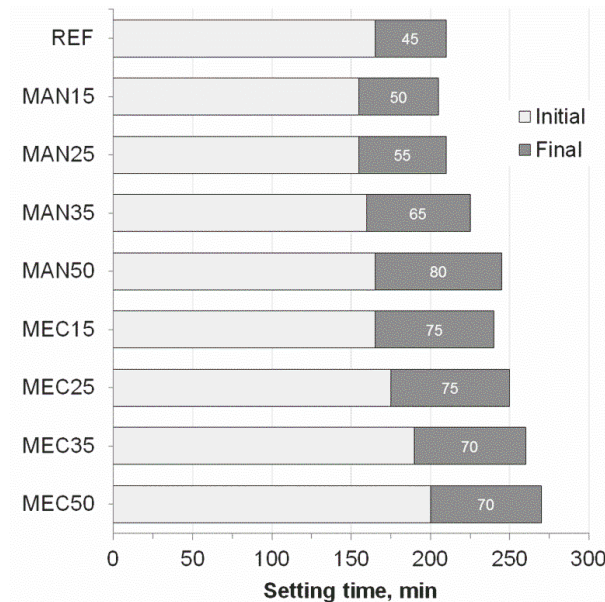


Fig. 4.5 Setting time of the SFLG/PC blended pastes with the MAN and MEC glass waste.

4.3.3. Compressive strength of the SFLG/PC blended mortars

Fig. 4.6 to 4.8 summarise the compressive strength (MPa), strength gain (SG, %) and strength activity index (SAI, %) results obtained when replacing 0 to 50 wt.% PC with the MAN and MEC glass waste. As Fig. 4.6 shows, similar compressive strength results were obtained for a given percentage of PC substitution and curing time, no matter what the employed SFLG waste type. Although the SPLG/PC blended mortars exhibited significantly lower mechanical properties for up to 28 days than those given by the reference sample, after 90 curing days the strength of the mortars containing up to 35 wt.% glass waste was similar to or even greater than that presented by the reference sample. The positive results obtained after medium-long curing ages suggest that SFLG waste has a medium reactivity, comparable to that of other widely studied pozzolans, such as fly ash (UNE EN 450-1:2013).

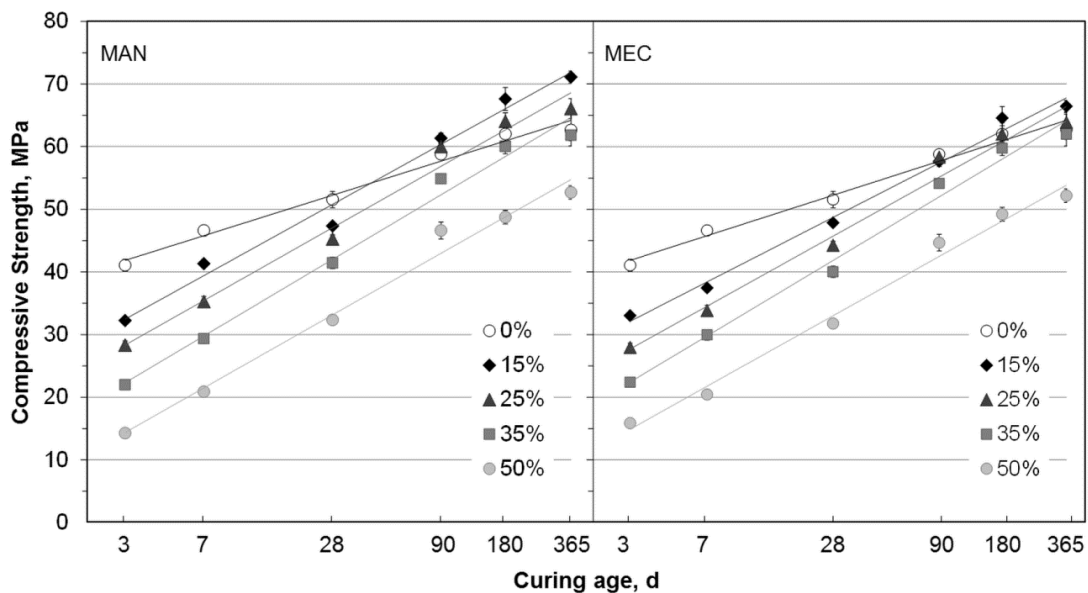


Fig. 4.6 Compressive strength of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC, cured from 3 to 365 days at 20°C.

Both glass waste types MAN and MEC similarly contributed to the strength of the blended mortars (SG, %). Although the results reported in Fig. 4.7 show negative SG values after 3 and 7 curing days, this trend reversed after approximately 20 days. Consequently, a positive contribution of the MAN and MEC glass waste to compressive strength was observed after 28 curing days, which became more significant after longer curing times or with higher PC replacements.

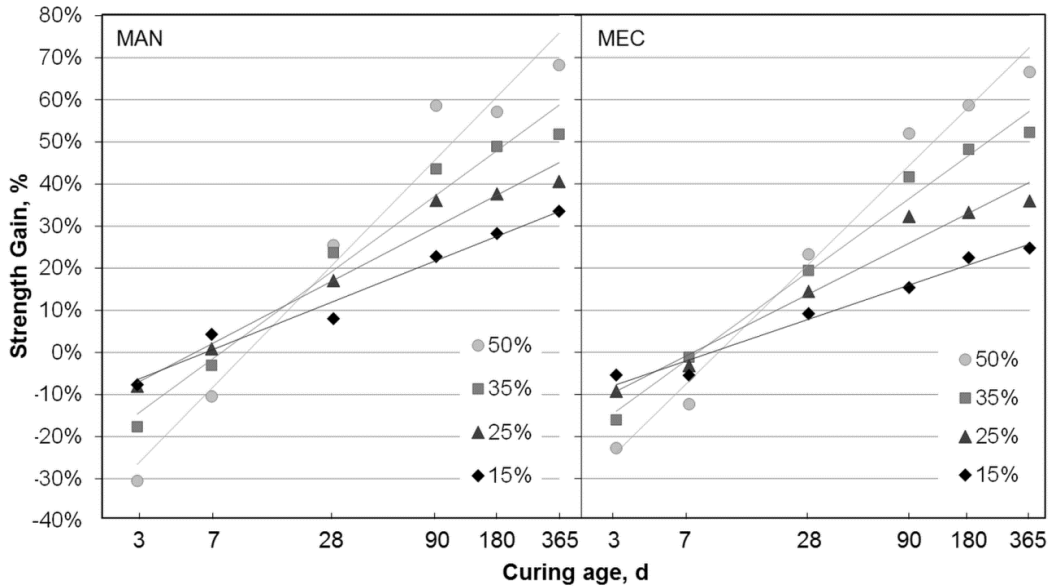


Fig. 4.7 Strength gain of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC, cured from 3 to 365 days at 20°C.

Fig. 4.8 shows the SAI values determined for the SFLG/PC blended mortars, prepared with 0 to 50 wt.% MAN or MEC glass waste, and cured for up to 365 days. The mortars containing up to 35 wt.% glass waste met the specifications established for fly ash (UNE EN 450-1:2013) as their SAI values were higher than 75% and 85% when cured for 28 and 90 days, respectively. These values fell within the 100-110% range in the mortars blended with 25 wt.% glass waste cured for 90 days. Although minor improvements were observed with additional curing times (up to 365 days), the obtained results implied that the mortars with 65 wt.% PC exhibited a maximum 10% compressive strength reduction after 90 curing days, or 3% after 1 year.

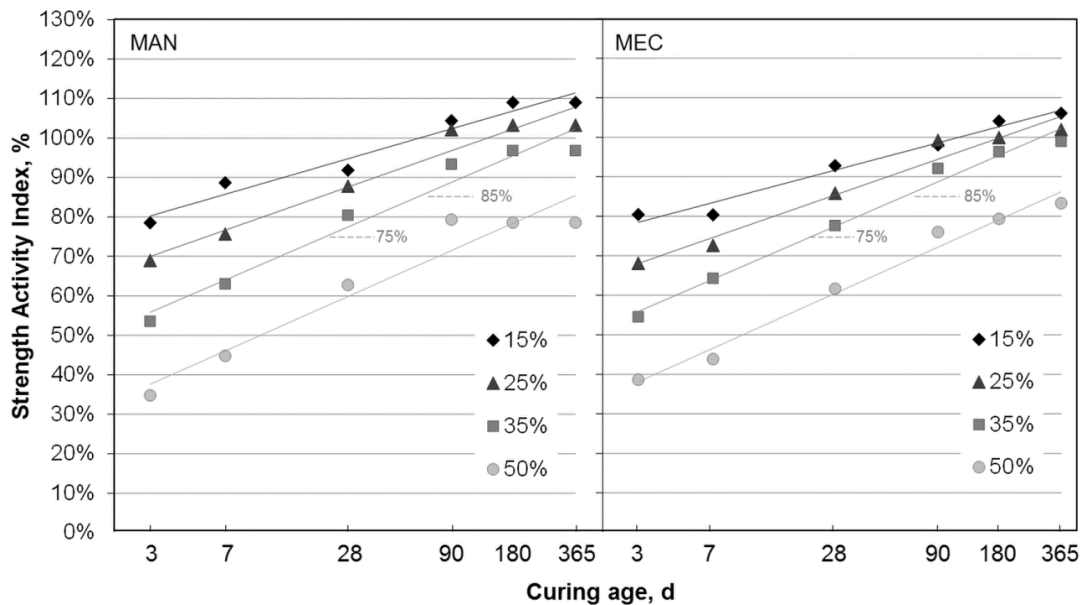


Fig. 4.8 Strength activity index of the mortars prepared with 0 to 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC, cured from 3 to 365 days at 20°C.

The strength parameters correlated with curing age by means of simple linear equations (4.2), which were established for both SFLG waste (MAN and MEC) types and for all the PC substitution percentages.

$$S_{PAR} = a \cdot \ln(t) + b \quad (4.2)$$

where:

S_{PAR} = Strength parameter to be analysed: compressive strength (MPa), SAI (%) or SG (%);

t = curing age, days

ln = natural based-e logarithm

a constant = linear regression slope

b constant = intercept between the strength parameter and the Y axis

As shown in Table 4.5, a coefficient of determination R^2 higher than 0.97 was generally obtained, which indicates that the simple linear regression between the based-e logarithm of the curing age and strength parameters (compressive strength, SAI or SG) was good. Similar regression values were obtained regardless of the process followed to obtain the glass waste (MAN or MEC), which confirms that no significant differences were observed between these SFLG waste types from a strength development point of view. The B-intercept values lowered with increasing glass waste amounts, which denotes reduced pozzolanic activity at short curing ages when the amount of portlandite released by PC hydration and, consequently, available for the pozzolanic reaction, was still small. In other words, the dilution effect prevails over the pozzolanic reaction for early curing ages. Although the slope of the compressive strength linear adjustments (σ_c 'a' constant) hardly varied with glass waste content or type (all the values recorded for the SFLG/PC blended mortars fall within the 7.43-8.82 range), the obtained values were considerably higher than those recorded for the reference sample (4.66), which denotes a greater improvement in strength with curing time in the pozzolanic mortars. Contrarily to the compressive strength 'a' values, the slope of the SAI and SG linear adjustments progressively increased with glass waste content. This indicates that the contribution of pozzolan to the system's mechanical properties increases with the amount of glass waste and curing time.

Table 4.5 Linear regression data for the compressive strength, SG and SAI of the MAN and MEC SFLG/PC blended mortars

Strength	Regression	MAN					MEC				
		PC substitution, wt.%					PC substitution, wt.%				
		0	15	25	35	50	0	15	25	35	50
σ_c , MPa	a	4.66	8.20	8.39	8.82	8.41	4.66	7.43	8.06	8.69	8.11
	b	36.74	23.45	19.12	12.62	5.14	36.74	23.97	18.87	12.89	5.99
	R ²	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99
SAI, %	a	-	0.065	0.079	0.097	0.100	-	0.059	0.078	0.097	0.100
	b	-	0.73	0.61	0.45	0.27	-	0.72	0.60	0.45	0.27
	R ²	-	0.96	0.95	0.96	0.93	-	0.97	0.97	0.99	0.98
SG, %	a	-	0.083	0.109	0.153	0.213	-	0.070	0.103	0.148	0.200
	b	-	-0.16	-0.19	-0.31	-0.50	-	-0.15	-0.21	-0.30	-0.46
	R ²	-	0.97	0.97	0.97	0.97	-	0.97	0.97	0.99	0.98

The obtained results agree with the reviews by Chandra et al. (2018) and Jiang et al. (2019) who concluded that, although increasing glass waste contents generally reduced early age strength, mechanical properties improved with curing age. Kamali and Ghahremaninezhad (2015) also observed the strength differences between the blended and reference cements diminish with curing time, so that after 28 curing days mortars containing 20 wt.% glass waste showed better compressive strength results than the reference sample. The results obtained herein came close to those obtained by Bignozzi et al. (2015) who, after analysing the influence of replacing 25% PC with four different glass waste types (crystal glass from home items, glass from cathode ray tubes, fluorescent lamps and soda-lime glass) observed that the strength of the blended mortars was generally lower than that of the reference sample for up to 60 curing days at 20°C. Patel et al. (2019) also found that the strength of mortars containing 20% glass powder came close to that presented by the reference mortar after 90 curing days. The SAI values reported in their study (Patel et al., 2019) fell within the 76-100% range in the samples cured from 7 to 90 days. Similar results have also been reported by Khmiri et al. (2013), who evaluated the pozzolanic behaviour of different finenesses glass, and obtained SAI within the 82-102% range in mortars blended with 20% glass powder and cured from 7 to 90 days. In short, as Mohajerani et al. (2017) concluded in their review, although strength results strongly depend on the type of glass and powder fineness, the concrete or mortar samples containing glass waste as a pozzolanic admixture generally met the requirements for fly ashes (ASTM C618, UNE-EN 450-1, or equivalents), where a minimum SAI value of 75% is required after 28 curing days.

4.3.4. Thermogravimetric analyses

Fig. 4.9 and 4.10 plot the derivative thermogravimetric curves (DTG) for the SFLG/PC blended pastes cured at 20°C from 28 to 365 days. PC replacement and total weight loss (TWL) are indicated as percentages. In agreement with compressive strength evolution, similar thermogravimetric results were obtained for a given PC substitution and curing age, no matter what the used SFLG waste type was. For a given curing time, TWL diminished with increasing amounts of glass waste, which denoted fewer hydrated phases. Signals arising from 100-120°C are assigned to the dehydration of ettringite and calcium silicate hydrates (CSH), and those originated at ≈170°C originate from the dehydration of calcium aluminate and calcium aluminosilicate hydrates (CAH and CASH, respectively) (Mas et al., 2016; Payá et al., 2003). The slightly lower temperatures herein obtained compared to those indicated by the authors (Mas et al., 2016; Payá et al., 2003) for the corresponding bands are explained by the manual perforation of the lids, which modifies the atmosphere generated inside the capsule and makes the obtained results less accurate. These bands intensified with curing time, which corroborates the formation of hydrates that provide the binder with strength. Signals within the 470-480°C range are attributed to the dehydroxylation of Ca(OH)₂ and, as expected (Mas et al., 2016; Payá et al., 2003), their intensity lowered with increasing amounts of SFLG waste. As Chandra et al. (2018) explain in their review, at short curing ages the smaller amounts of portlandite recorded in the blended pastes are explained by the dilution effect of PC, while at later curing ages the lower portlandite content derives from the pozzolanic activity of the SFLG waste, which react with the Ca(OH)₂ released during PC hydration to provide new compounds with binding properties.

Fig. 4.11 summarises the percentage of fixed lime (FL, Ca(OH)₂) attributed to pozzolanic reactions in the SFLG/PC blended pastes, cured at 20°C for up to 365 days. This parameter was determined according to Eq. 4.3:

$$FL = \frac{CH_C \cdot PC - CH_{POZ}}{CH_C \cdot PC} \cdot 100 \quad (4.3)$$

where:

CH_C = amount of calcium hydroxide in the reference paste, determined for each curing age

CH_{POZ} = amount of calcium hydroxide in the SFLG/PC blended paste, determined for the same curing age as the reference paste

PC = percentage of PC in the blended paste, per unit

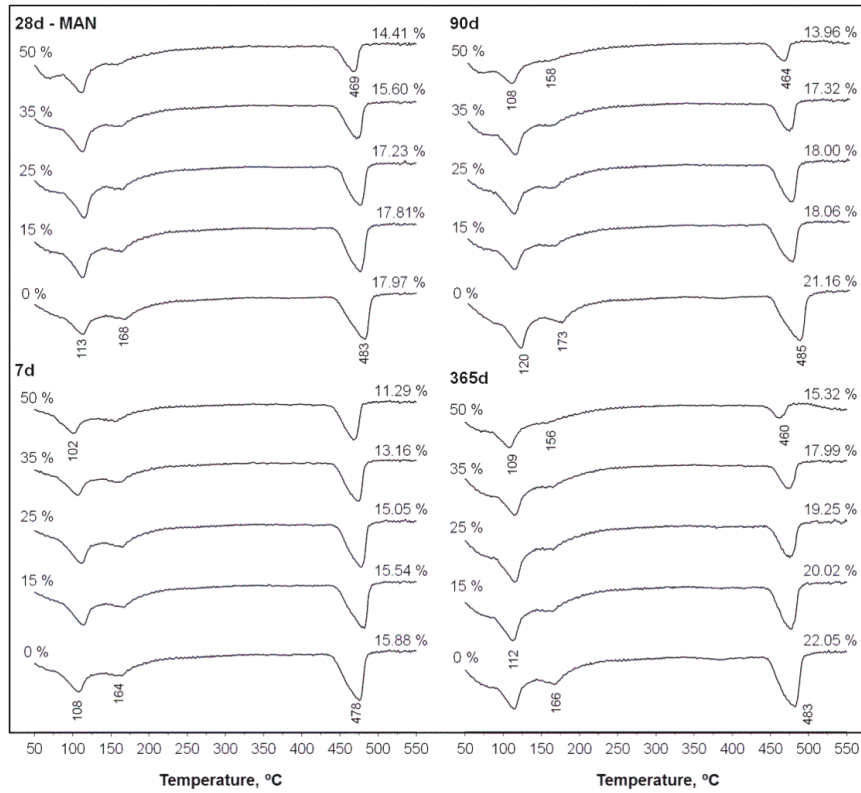


Fig. 4.9 DTG curves of 0 to 50 wt.% MAN glass waste pastes, cured at 20°C from 28 to 365 d.

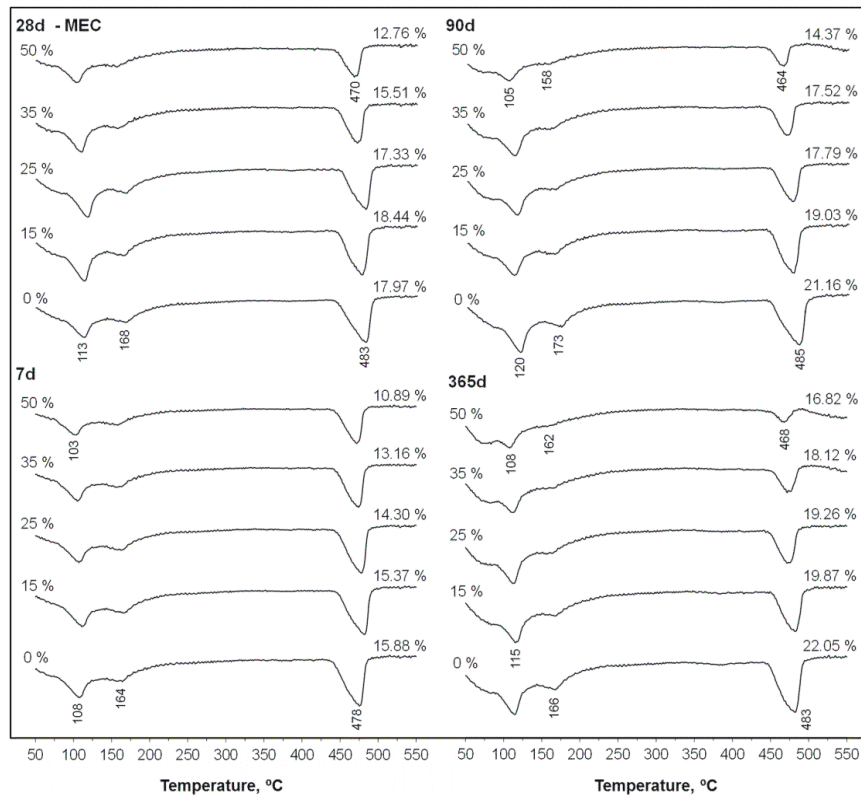


Fig. 4.10 DTG curves of 0 to 50 wt.% MEC glass waste pastes, cured at 20°C from 28 to 365 d.

Negative fixed Ca(OH)_2 values were generally recorded for the pastes cured up to 28 days, which denotes the presence of larger amounts of lime than those theoretically expected in a sample prepared with the same amount of PC than the blended paste, but with no pozzolanic additions. As previously observed by Cyr et al. (2005) and Payá et al. (2003), negative FL values are explained by the prevalence of the particle effect over the pozzolanic reaction as SFLG waste particles provide additional nucleation sites that facilitate PC hydration. However, while the 7 days cured pastes exhibited more negative values with higher waste contents, the results for those cured for 28 days came close to zero, or were even positive, with increasing amounts of SFLG waste. In agreement with the compressive strength results, this corroborates reduced pozzolanic activity for short curing ages (7 days, when no significant amounts of portlandite have yet been provided by PC hydration). Pozzolanic reactions started to become significant after 28 curing days, when portlandite was partially consumed by glass waste (as evidenced in Fig. 4.11 by the higher FL values with increasing SFLG waste contents). The obtained results agree with those previously reviewed by Mohajerani et al. (2017) and Chandra et al. (2018), who observed that replacing PC with glass powder enhanced the early hydration of PC cement, and the generally large amounts of alkalis contained in glass waste also facilitate early binding gel formation. Mehta and Ashish (2019) and Kamali and Ghahremaninezhad (2015) also noted in their studies enhanced early PC hydration in glass waste/PC blended cements and pozzolanic behaviour of the waste after 28 curing days.

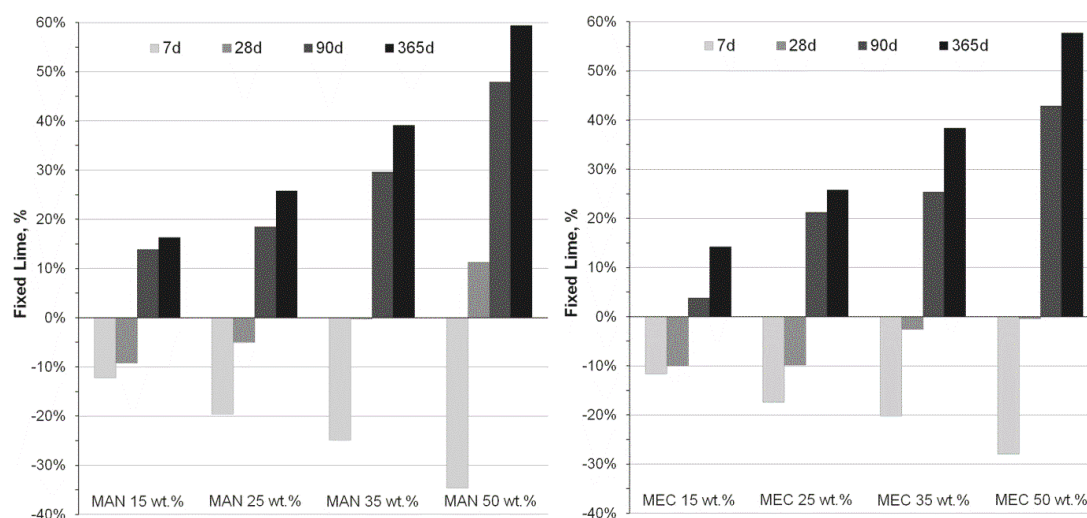


Fig. 4.11 Percentage of fixed Ca(OH)_2 in pastes containing 0 to 50 wt.% SFLG waste, cured at 20°C from 28 to 365 days: a) Manual; b) Mechanical.

4.3.5. X-ray diffraction (XRD) studies

Fig. 4.12 and 4.13 summarise the XRD results for the 0 to 50 wt.% SFLG/PC blended pastes cured at 20°C for up to 365 days. The diffraction patterns of the milled glass waste were also plotted as a reference. No significant differences were observed among the spectra of the pastes prepared with the MAN and the MEC SFLG waste, which qualitatively exhibited the same diffraction peaks. A greater deviation from the baseline, along with greater difficulty in identifying crystalline peaks (higher noise), was observed with increasing SFLG waste contents.

In agreement with the DTG and compressive strength results, the intensity of the signals attributed to portlandite (P, Ca(OH)_2 , PDF #040733) generally intensified with the amount of glass waste in the samples cured for up to 28 days. This indicates that the lower PC contents in the blended pastes are compensated by the particle effect originated by the SFLG waste particles, which provides new nucleation sites that facilitate PC hydration. However, this tendency reversed after 90 curing days, and the intensity of the Ca(OH)_2 peaks dwindled with increasing glass contents. This corroborates the pozzolanic activity of SFLG waste as it denotes the partial consumption of the portlandite released during PC hydration. Small amounts of ettringite (E, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, PDF #411451), and larnite (L, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, PDF #330302) were also distinguished, the last one denoting the presence of unreacted PC.

The intensity of the signals attributed to calcite (C, CaCO_3 , PDF #050586) diminished with SFLG addition in the pastes cured for 7 days, which was due to the dilution effect as they are attributed mainly to the presence of limestone filler in the PC composition. Conversely, after 28 curing days the intensity of the peaks due to calcite and carboaluminate $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (B, PDF #360129) increased with the amount of SFLG waste, which denotes higher carbonation. Chandra et al. (2018), also observed in their review higher carbonation depths with rising amounts of glass when this was employed as pozzolanic admixture, whatever the type of glass used. Signals originated by sodium carbonate natron (N, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) were only identified in the 50 wt.% SFLG blended pastes after 28 curing days. This is in line with the previous study by Schwarz and Neithalath (2008), who observed that glass powder only releases a very small fraction of sodium ions to the solution when used as pozzolan.

After 365 curing days all pastes presented peaks due to portlandite, ettringite, calcite and carboaluminate $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. The monosulfoaluminate $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M, PDF #180275), originated by decomposition of ettringite, was also identified in the reference sample. Signals in the 28-30 2θ range which, according to Mejdí et al. (2019), are linked to tobermorite CSH gels, were relatively wide and shifted to higher angles in the SFLG/PC blended pastes. As explained by Mejdí et al. (2019), this displacement of the signals denotes higher crystallinity (lower interlayer distance) and, given that the crystallinity of CSH increases with lower Ca/Si and higher Na/Si ratios, relatively crystalline C(N)SH may form depending on the proximity of glass particles and the consequent local glass powder/portlandite proportions.

No signals attributed to heavy metals soluble salts were distinguished in any of the spectra analysed. This suggests that mercury was effectively stabilised within the cementitious matrix, since authors such as Bignozzi et al. (2015) proposed the ion exchange, between calcium from the cementitious matrix and the heavy metals present as soluble salts, as the leaching mechanism. However, in order to prevent mercury leaching at the end of the useful life of the SFLG/PC blended cements developed, leaching tests will be performed in future research.

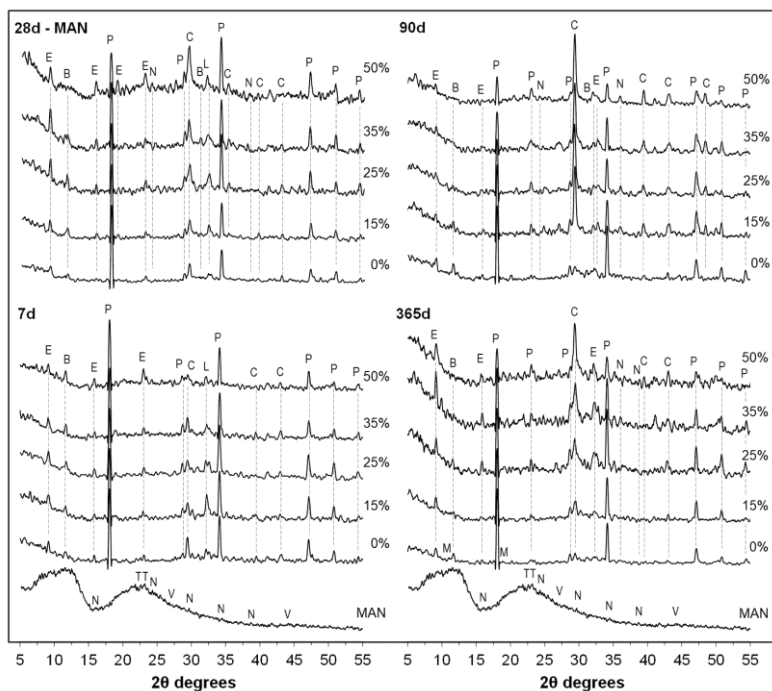


Fig. 4.12 XRD patterns of the SFLG waste and the blended pastes prepared with 0 to 50 wt.% MAN glass, cured at 20°C from 28 to 365 days. P, portlandite (Ca(OH)₂); E, ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O); L, larnite (β-Ca₂SiO₄); C, calcite (CaCO₃); B, carboaluminates (Ca₈Al₄O₁₄CO₂·24H₂O); N, natron (Na₂CO₃·10H₂O); M, monosulfoaluminates (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O); V, vaterite (CaCO₃); T, hydrotalcite (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4(H₂O)).

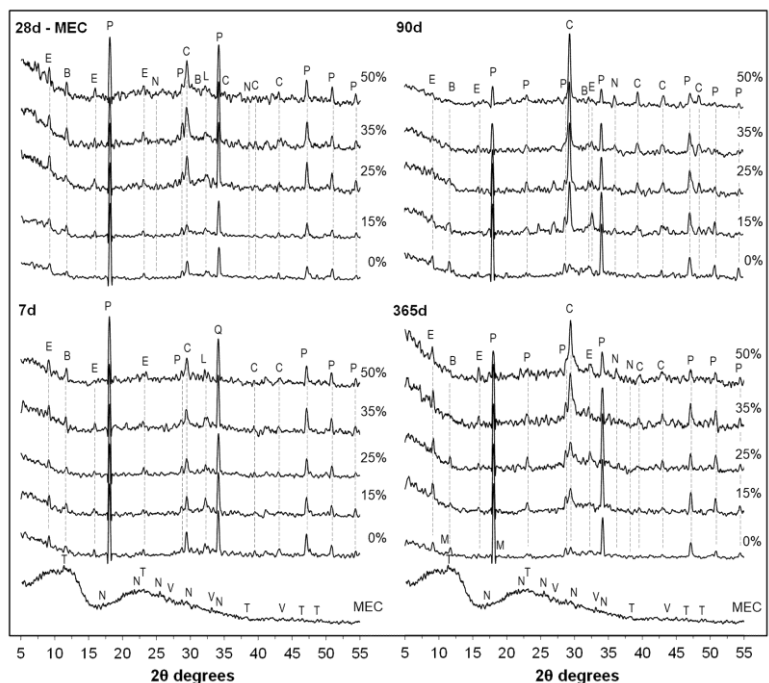


Fig. 4.13 XRD patterns of the SFLG waste and the blended pastes prepared with 0 to 50 wt.% MEC glass, cured at 20°C from 28 to 365 days. P, portlandite (Ca(OH)₂); E, ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O); L, larnite (β-Ca₂SiO₄); C, calcite (CaCO₃); B, carboaluminates (Ca₈Al₄O₁₄CO₂·24H₂O); N, natron (Na₂CO₃·10H₂O); M, monosulfoaluminates (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O); V, vaterite (CaCO₃); T, hydrotalcite (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4(H₂O)).

4.3.6. Scanning electron microscopy

Fig. 4.14 shows the microstructure of the reference paste and those prepared with 25 wt.% and 50 wt.% SFLG waste, cured at 20°C for 28 days. The presence of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hexagonal plates and ettringite needles, previously identified by the TG and XRD analyses, was corroborated by SEM. These compounds, together with unreacted SFLG waste particles, were embedded in a binding CSH amorphous gel matrix, which was the main observed hydration product. All the pastes showed similar compactness, whatever the amount of PC replaced with SFLG waste.

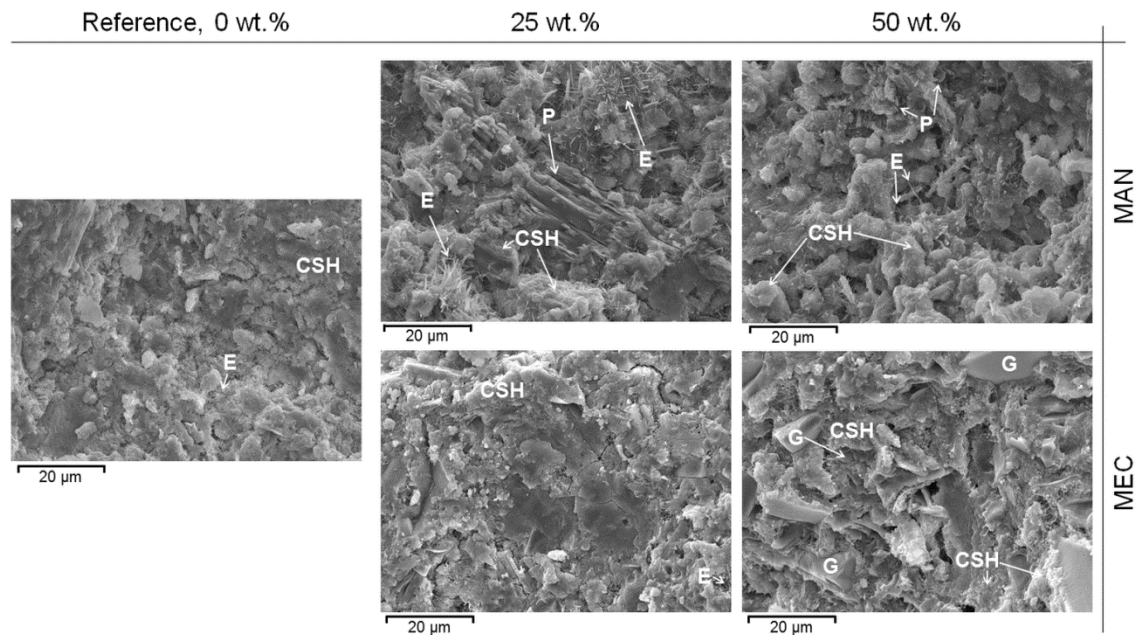


Fig. 4.14 Scanning electron microscope images of the reference paste and those prepared with 25 wt.% and 50 wt.% SFLG waste, MAN and MEC glass, cured at 20°C for 28 d. E: Ettringite; CSH: Calcium silicate hydrate; P: Portlandite and G: SFLG waste.

4.4. Conclusions

This research assessed the pozzolanic activity of SFLG waste, and drew the following conclusions:

- The initial setting time hardly varied with the partial substitution of PC for the manually treated glass waste, and progressively extended with increasing amounts of the mechanically processed waste (up to 35 min longer). The FST generally prolonged with any of the SFLG waste contents (up to 60 minutes longer in the MEC50 paste), which prolonged the time under the plastic condition of the blended cements.
- The mortars developed with 35 wt.% SFLG waste met the strength requirements established for fly ashes, as they provided strength activity indices over 75% and 85% when cured for 28 and 90 days, respectively.
- Although the SFLG/PC blended mortars obtained lower compressive strength values than the reference sample for 28 curing days, after 90 curing days the strength of

the mortars containing up to 35 wt.% glass waste was similar to, or even higher than, that recorded for the 100 wt.% PC sample.

- The TG, XRD and SEM results confirmed the pozzolanic activity of SFLG waste, regardless of the recovery process used (manual or mechanical) as no significant differences were observed between both waste types. These studies corroborated that pozzolanic reactivity became more evident after medium-long curing ages, which gave positive fixed lime values from 28 curing days.

The present study confirms the feasibility of reusing SFLG waste as a pozzolanic admixture, with the possibility of reusing this hazardous waste as-received without washing or applying a specific treatment to remove mercury. This SFLG reutilisation route will contribute to reduce not only the volume of landfilled hazardous waste, but also the energy, natural raw materials and greenhouse gas emissions associated with PC production. If mercury is encapsulated in the binding matrix, then hazardous SFLG waste will become inert at the end of the SFLG/PC blended cement useful life. Consequently, the cementitious element can be recycled or disposed of in non-hazardous landfills. Complementary studies are currently being conducted to determine mercury leaching from SFLG/PC mortars and, although no sustainability analyses were performed in the present study, they will be the focal point of future research.

4.5. Acknowledgements

The authors are grateful to the Universitat Jaume I and the Institute for Science and Technology of Concrete (ICITECH) for providing the means to conduct this investigation. They also thank the Central Service for Scientific Instrumentation of the Universitat Jaume I for helping with the microstructural characterisation tests. Thanks also go to the companies CEMEX, for supplying PC, and VAERSA, a public company of the Generalitat Valenciana, for providing the SFLG waste used in the present study. They also thank A.E. Tomás for supporting the laboratory work and the acquisition of the materials used in this study.

4.6. Funding sources

This work was supported by the Universitat Jaume I of Castellón [Project UJI-B2019-21], and the Spanish Ministry of Education, Culture and Sport [research collaboration grant, academic year 2015/2016].

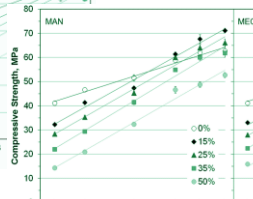
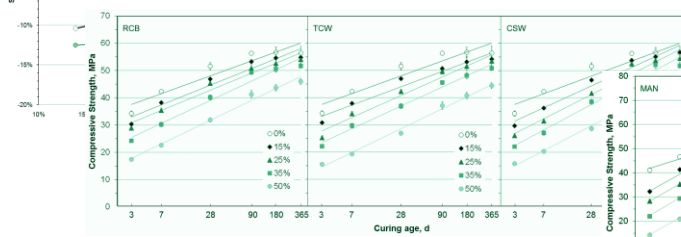
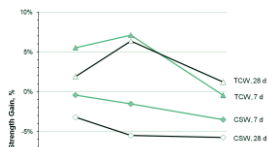
4.7. References

- Aliabdo, A.A., Abd Elmoaty, A.E.M., Aboshama, A.Y., 2016. Utilization of waste glass powder in the production of cement and concrete, *Constr. Build. Mater.* 124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.016>.
- Ambilamp, 2019. Memoria de Sostenibilidad 2018. https://www.ambilamp.es/sites/default/files/memoria-actividad/files/memoria_2018_-_ambilamp.pdf, last access 25th May 2020.
- Bignozzi, M.C., Sacconi, A., Barbieri, L., Lancellotti, I., 2015. Glass waste as supplementary cementing materials: The effects of glass chemical composition, *Cem. Concr. Compos.* 55, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.020>.
- BOE-A-2002-3285. Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. <https://www.boe.es/eli/es/o/2002/02/08/mam304>. Last access 29th of June 2020.

- BOE-A-2013-4291. Orden AAA/661/2013, de 18 de abril, por la que se modifican los anexos I, II y III del Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2013-4291. Last access 1st of June 2020.
- Cabrera, M., Pérez, P., Rosales, J., Agrela, F., 2020. Feasible use of cathode ray tube glass (CRT) and recycled aggregates as unbound and cement-treated granular materials for road sub-bases, *Materials (Basel)*, 13. <https://doi.org/10.3390/ma13030748>.
- CEMBUREAU, 2019 Activity report, [https:// https://cembureau.eu/media/1967/activity-report-2019.pdf](https://cembureau.eu/media/1967/activity-report-2019.pdf) , last access 11th July 2020.
- Chandra Paul, S., Šavija, B., Babafemi, A.J., 2018. A comprehensive review on mechanical and durability properties of cement-based materials containing waste recycled glass, *J. Clean. Prod.* 198, 891–906. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.095>.
- CSI, 2005. Cement Sustainability Initiative. CO₂ Accounting and Reporting Standard for the Cement Industry. The cement CO₂ protocol. World Business Council for sustainable development. June 2005. https://ghgprotocol.org/sites/default/files/co2_CSI_Cement_Protocol-V2.0_0.pdf. Last access 30th of May 2020.
- Cyr, M., Lawrence, P., Ringot, E., 2005. Mineral admixtures in mortars. Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration, *Cem. Concr. Res.* 35 (4), 719–730.
- Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32011L0065>, last access 23rd of May 2020.
- Elaqra, H., Rustom, R., 2018. Effect of using glass powder as cement replacement on rheological and mechanical properties of cement paste, *Constr. Build. Mater.* 179, 326–335. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.263>.
- Jiang, Y., Ling, T.C., Mo, K.H., Shi, C., 2019. A critical review of waste glass powder – Multiple roles of utilization in cement-based materials and construction products, *J. Environ. Manage.* 242, 440–449. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.098>.
- Kamali, M., Ghahremaninezhad, A., 2015. Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials, *Constr. Build. Mater.* 98, 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010>.
- Khmiri, A., Chaabouni, M., Samet, B., 2013. Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars, *Constr. Build. Mater.* 44, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.040>.
- Mas, M.A., Monzó, J., Payá, J., Reig, L., Borrachero, M.V., 2016. Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement, *Adv. Cem. Res.*, 28 (4), 221–232. <http://dx.doi.org/10.1680/jadcr.15.00021>.
- Mehta, A., Ashish, D.K., 2019. Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review, *J. Build. Eng.* 100888. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.100888>.
- Mejdi, M., Wilson, W., Saillio, M., Chaussadent, T., Divet, L., Tagnit-Hamou, A., 2019. Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the

- role of portlandite in the formation of sodium-rich C-S-H, *Cem. Concr. Res.* 123, 105790. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105790>.
- Mirzahosseini, M., Riding, K.A., 2014. Cement and Concrete Research Effect of curing temperature and glass type on the pozzolanic reactivity of glass powder, *Cem. Concr. Res.* 58, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.015>.
- Mirzahosseini, M., Riding, K.A., 2015. Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM), *Cem. Concr. Compos.* 56, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.004>.
- Mohajerani, A., Vajna, J., Cheung, T.H.H., Kurmus, H., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S., 2017. Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review, *Constr. Build. Mater.* 156, 443–467. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.005>.
- Mohammed, S., 2017. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review, *Constr. Build. Mater.* 140, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078>.
- Patel, D., Tiwari, R.P., Shrivastava, R., Yadav, R.K., 2019. Effective utilization of waste glass powder as the substitution of cement in making paste and mortar, *Constr. Build. Mater.* 199, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.017>.
- Pachideh, G., Gholhaki, M., Ketabdari, H., 2020. Effect of pozzolanic wastes on mechanical properties, durability and microstructure of the cementitious mortars, *J. Build. Eng.*, 29, 101178. <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.101178>
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Velázquez, S., 2003. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 33 (4), 603–609.
- RAEE, 2020. Resolución de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental por la que se publican los objetivos mínimos estatales y autonómicos de recogida separada de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) para el año 2020. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/resolucionobjetivosrecogidaraeeestatal-autonomico2020_tcm30-507902.pdf , last access 25 th May 2020.
- Rey-Raap, N., Gallardo, A., 2012. Determination of mercury distribution inside spent compact fluorescent lamps by atomic absorption spectrometry, *Waste Manag.* 32, 944–948. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.001>.
- Rey-Raap, N., Gallardo, A., 2013. Removal of mercury bonded in residual glass from spent fluorescent lamps, *J. Environ. Manage.* 115, 175–178. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.012>.
- Schwarz, N., Neithalath, N., 2008. Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration, *Cem. Concr. Res.* 38, 429–436.
- Shi, C., Wu, Y., Riefler, C., Wang, H., 2005. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders, 35, 987–993. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.015>.
- UNE EN 450-1:2013: Fly ash for concrete. Part 1: Definition, specifications and conformity criteria.

- Yao, Z., Ling, T.C., Sarker, P.K., Su, W., Liu, J., Wu, W., Tang, J., 2018. Recycling difficult-to-treat e-waste cathode-ray-tube glass as construction and building materials: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 595–604.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.027>.
- Zhang, S., Keulen, A., Arbi, K., Ye, G., 2017. Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system, *Cem. Concr. Res.* 102, 29–40.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.012>.
- Zheng, K., 2016. Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali e silica reaction, *Cem. Concr. Compos.* 67, 30–38.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008>.



Discusión

La investigación desarrollada en la presente tesis doctoral ha abarcado tres líneas diferenciadas, todas ellas relacionadas con el desarrollo de materiales de construcción sostenibles y la reutilización de residuos. Así, la investigación ha permitido:

- analizar la viabilidad de sustituir áridos naturales tradicionalmente utilizados en la fabricación de hormigón estructural por tres tipos de áridos reciclados de naturaleza cerámica (RCB, TCW y CSW);
- analizar las posibilidades de reutilización de los residuos cerámicos RCB, TCW y CSW como sustituto parcial de CP;
- analizar la viabilidad de reutilizar dos residuos de vidrio procedentes de LFC, procesados de forma manual y mecánica, como sustituto parcial de CP.

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos en cada una de estas líneas, argumentando la conexión existente entre ellas y con resultados previamente publicados. Para ello, el presente capítulo se divide en tres apartados diferenciados, correspondientes con las tres publicaciones en revistas científicas indexadas que conforman la presente tesis doctoral (capítulos 2 a 4), en los que los resultados obtenidos han sido discutidos y puestos en el contexto de trabajos previos existentes.

5.1. Reutilización de residuos cerámicos como árido reciclado

En el primero de los trabajos desarrollados, se analizó la viabilidad de reutilizar diferentes tipos de residuos cerámicos como árido reciclado en la fabricación de hormigón. Tal como se ha indicado en la metodología, se seleccionaron 3 tipos de residuos cerámicos diferenciados: Ladrillos huecos de pasta roja (RCB, *red clay brick*), baldosas cerámicas (TCW, *tile ceramic waste*) y cerámica sanitaria (CSW, *ceramic sanitary-ware*). Tras analizar las características de todos los áridos, se desarrolló hormigón sustituyendo hasta un 20% de los áridos naturales por reciclados y se determinaron las propiedades del hormigón fresco (consistencia y trabajabilidad) y endurecido (densidad y resistencia a compresión).

5.1.1. Propiedades químicas de los áridos

Los tres residuos cerámicos utilizados presentaron elevados contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ y cantidades moderadas de CaO, Fe₂O₃ y K₂O, obteniéndose los mayores contenidos en sílice y alúmina en el residuo CSW y las mayores cantidades de los compuestos CaO, Fe₂O₃ y MgO en el residuo de ladrillo. Los resultados son acordes a los previamente publicados por Pacheco-Torgal y Jalali (2010), quienes emplearon CSW tanto como puzolana como para sustituir áridos naturales en hormigón, y observaron también elevados contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ en este residuo cerámico. La composición química del TCW fue próxima a la registrada anteriormente por Tavakoli y col. (2013), quienes emplearon residuos de baldosas cerámicas (68.85 SiO₂, 18.53% Al₂O₃ y 4.81% Fe₂O₃) como sustituto de arena y grava en la producción de hormigón. Puertas y col. (2010) también observaron valores similares en baldosas cerámicas de pasta blanca y pasta roja (66.0% SiO₂, 14.2% Al₂O₃, 3.31% Fe₂O₃ y 6.1% CaO), que utilizaron como materias prima alternativa para producir cemento portland. Sin embargo, Hakan (2016), quien empleó baldosas cerámicas como árido reciclado en la producción de hormigón, publicó un contenido de sílice algo superior, con valores próximos al 70% de SiO₂, 15% de Al₂O₃, 2% Fe₂O₃ y 3.3% de CaO.

5.1.2. Tamaño de partícula y calidad de los áridos

Para el desarrollo de esta investigación se emplearon tres fracciones granulométricas distintas de árido calizo: 0/4, 4/11 y 10/20 mm. Tras adaptar el tamaño de partícula de los

diferentes residuos cerámicos, se diferenciaron dos granulometrías para cada uno de ellos: 0/4 y 4/16. La fracción 0/4 del TCW presentó un mayor contenido en partículas inferiores a 1 mm en comparación con las correspondientes fracciones de los áridos RCB y CSW. La fracción gruesa de CSW presentó el porcentaje más alto de partículas superiores a 8 mm (entorno al 44%, frente a un 35% en TCW y un 22% en RCB), mientras que la única grava que contuvo partículas inferiores a 2 mm fue la TCW. La distribución granulométrica de las partículas fue completada con otra información, como el módulo granulométrico o de finura (MF), porcentaje de finos y equivalente de arena (calidad de las partículas finas). La grava natural obtuvo el mayor módulo granulométrico (valores MF de 7.92 y 6.89 para las fracciones 10/20 y 4/11, respectivamente), mientras que la grava de CSW, la más gruesa de los áridos reciclados obtuvo el mayor porcentaje de partículas superiores a 8 mm, y un módulo granulométrico de 6.38. La grava TCW, por el contrario, resultó la más fina (MF = 5.95), lo que se atribuyó a su contenido relativamente elevado de partículas inferiores a 2 mm. La arena natural obtuvo el menor MF (3.64), obteniendo la arena TCW el valor más bajo, próximo (3.76), y la arena RCB el valor más alto (4.04).

En relación con el contenido de finos, la grava TCW presentó una cantidad relativamente elevada (1.98% por debajo de 0.063 mm) en comparación con el resto de áridos gruesos utilizados (0.01–0.03%), mientras que la cantidad de finos registrada en la arena caliza (6.50%) fue superior a la obtenida en el resto de las arenas recicladas (1.11-3.71%). Todos los valores, salvo el presentado por la grava TCW (4/16), cumplían con las especificaciones establecidas por la Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08, 2008) y el Código Estructural (2021) que, de acuerdo con la Tabla 30.4.1.a, establece un contenido máximo de finos para grava del 1.5%, para arena no caliza del 6% y para la arena caliza del 10%. Respecto a la calidad de estos finos, los resultados del ensayo de equivalente de arena (superior a 88 unidades para todos los áridos) confirmaron que las partículas estaban limpias de finos, o tenían un contenido de arcilla muy bajo. De acuerdo con Código Estructural (2021), estos valores permitirían utilizar cualquiera de los áridos analizados en hormigón estructural sometido a cualquiera de las clases de exposición relativas al hormigón estructural las recogidas en la tabla 27.1.a. definidas en el Código Estructural (2021). Por otra parte, los resultados de este ensayo resultaron próximos al valor anteriormente publicado por Debieb y Kenai (2008) para árido reciclado procedente de residuos de ladrillo (84.02).

Tal como se ha descrito en el capítulo 2 de la presente tesis doctoral, el objetivo de este trabajo fue desarrollar hormigón con áridos reciclados, con una resistencia media a 28 días de 30 MPa y una trabajabilidad en cono de Abrams entorno a 50 cm. Con el fin de variar únicamente el tipo y cantidad de árido a utilizar, se mantuvieron constantes la cantidad de cemento, la relación agua/cemento efectiva (a/c) y la cantidad de plastificante. Se mantuvieron además los requisitos de durabilidad establecidos por el Código Estructural para clases de exposición IIb (EHE-08, 2008) o XC3 (Código Estructural 2021), empleando una relación a/c máxima de 0.55 y un contenido mínimo de cemento de 300 kg/m³. El hormigón de referencia se preparó con todos los áridos naturales calizos, con una proporción de 41.2% del 10/20, 14% del 4/11 y 44.8% del 0/4. Tal como recoge la Tabla 2.3 del presente documento, cada residuo cerámico fue utilizado para reemplazar entre un 14% y un 20% del árido natural calizo en el hormigón de referencia, lo que implicó la totalidad de la fracción 4/11 y parte de la fracción 0/4, pues el tamaño 10/20 resultó demasiado grueso para poder ser reemplazado por estos residuos cerámicos. Con todas las composiciones de áridos se obtuvieron módulos granulométricos semejantes, que variaron entre 5.73 y 5.84, lo que minimizó la influencia del tamaño de las partículas sobre las propiedades del hormigón reciclado desarrollado.

5.1.3. Propiedades físico-mecánicas de los áridos

Se determinaron la densidad específica y aparente de los áridos naturales y reciclados, su absorción de agua y resistencia al desgaste. La menor densidad específica obtenida para los áridos reciclados (entre 2414 y 2,477 kg/m³ para la arena y 2,280 y 2,350 kg/m³ para la fracción 4/16) en comparación con los calizos naturales (2,790 y 2,780 kg/m³ para arena y grava, respectivamente) denotó una mayor porosidad de las partículas cerámicas. De forma similar, los áridos naturales presentaron mayor densidad aparente (1,698 y 1,530 kg/m³ para las fracciones fina y gruesa, respectivamente) en comparación con las partículas cerámicas (entre 1,056 a 1,422 kg/m³ para la arena y entre 966 a 1,265 kg/m³ para la grava). Dado que todos los áridos presentaron formas irregulares, lo que implica similar cantidad de huecos entre partículas, la menor densidad aparente de los áridos reciclados se atribuyó a su menor peso específico. Estos resultados están en consonancia con la absorción de agua presentada por los áridos reciclados, generalmente superior a la de las partículas naturales. Esta característica varió ampliamente en función del residuo cerámico analizado, oscilando entre 0.69 - 15.76% para la arena y entre 1.83 - 18.31% para la grava. Los áridos RCB presentaron los mayores valores de absorción, mientras que la absorción de agua del CSW (0.69% y 1.83% para las fracciones 0/4 y 4/16, respectivamente) fue la más semejante a la registrada para el árido natural calizo (0.43% y 0.25% para las fracciones 0/4 y 4/11, respectivamente).

Los resultados obtenidos en la presente investigación están en línea con otros estudios previos realizados con áridos cerámicos procedentes de ladrillos (Cachim, 2009; Etxeberria and Vegas, 2015; Debieb and Kenai, 2008), baldosas cerámicas (Hakan, 2016) y cerámica sanitaria (Halicka et al., 2013; Alves et al., 2014; Medina et al., 2011), en los que se registraron mayores valores de absorción de agua y menores densidades en comparación con áridos naturales. Más concretamente Debieb y Kenai (2008), quienes utilizaron árido reciclado procedente de ladrillos para reemplazar áridos calizos (total o parcialmente) en hormigón, publicaron valores de densidad específica de 2,232 y 2,496 kg/m³ para grava y arena, respectivamente (en nuestro estudio, la densidad específica para el RCB fue de 2,350 y 2,477, para las fracciones 4/16 y 0/4, respectivamente). Los resultados obtenidos también fueron semejantes a los publicados por Alves y col. (2014), quienes observaron que la densidad aparente de arena procedente de cerámica sanitaria fue superior en comparación con la obtenida a partir de ladrillos (1,319 kg/m³ y 1,032 kg/m³, respectivamente. En la presente tesis doctoral estos valores fueron de 1,236 kg/m³ para CSW y 1,056 kg/m³ para RCB).

La absorción de agua presentada por la grava RCB (18.31%) resultó también semejante a los valores previamente publicados por Cachim (2009) para grava procedente de dos tipos diferentes ladrillo (15.81% y 18.91%), que fueron utilizados para sustituir entre un 15 y un 30% de árido natural. La absorción de agua obtenida para la arena RCB (15.76%) está también en consonancia con el valor previamente publicado por Etxeberria y Vegas (2015) para arena reciclada procedente de ladrillos (14.72%, utilizada para reemplazar arena caliza). Sin embargo, los resultados publicados por Alves y col. (2014) para arena procedente de ladrillos (12.2%) y de cerámica sanitaria (0.2%) resultaron ligeramente inferiores a los obtenidos en la presente tesis doctoral (15.76% y 0.69% para arena RCB y CSW, respectivamente). Asimismo, la absorción de agua obtenida en la presente investigación para la grava CSW (1.83%) resulta próxima al valor publicado por Halicka y col. (1.53%) (2013), quienes utilizaron este tipo de residuo cerámico para sustituir arena y grava naturales. Otros autores (Medina y col., 2011; Etxeberria y Vegas, 2015) publicaron valores ligeramente inferiores para áridos reciclados procedentes de cerámica sanitaria, con un tamaño máximo de partícula de 12.5 mm (0.55%).

En comparación con otros áridos naturales como el granito, basalto o cuarzo (0.3% - 1.5%) (Halicka y col., 2013), la absorción de agua presentada por los áridos reciclados utilizados en el presente estudio resultó relativamente elevada (0.69%-18.31%) Así, únicamente el árido natural calizo y el reciclado CSW cumplen con los valores máximos establecidos por el Código Estructural (2021) para áridos naturales utilizables en hormigón estructural (5 %, según el artículo 30.6 del Código Estructural). El artículo 30.8.1. del Código Estructural (2021) limita el contenido de árido grueso reciclado al 20% sobre el total de árido grueso, indicando que para porcentajes superiores será necesaria la realización de estudios específicos. Así mismo para los áridos reciclados limita la absorción de agua en un 7%, siempre que la absorción de agua de la grava natural sea inferior al 4.5%, y cuando el porcentaje de sustitución es superior al 20% el límite de absorción de agua será del 5%.

Tal como se describe en el capítulo 2 de la presente tesis doctoral, las partículas CSW registraron la mayor resistencia al desgaste entre los áridos ensayados (pérdida de masa de 21.8% y 7.3% para la fracción fina y gruesa, respectivamente), el resto de áridos 0/4 (RCB, TCW y caliza) registraron pérdidas de masa similares (\approx 42%), mientras que se observó una mayor variabilidad entre las partículas más gruesas, con valores que oscilaron entre el 7.3% para la CSW 4/16 hasta 42.2% para el RCB 4/16 (la pérdida de masa para la grava natural 4/11 fue del 20.0%). Los resultados obtenidos para el árido reciclado CSW fueron consistentes con los previamente publicados por Medina y col. (2011), quienes también observaron una mayor resistencia a la fragmentación (determinada mediante el ensayo de Los Ángeles) en áridos procedentes de cerámica sanitaria en comparación con áridos naturales.

El índice de forma (SI, *shape index*) representa el porcentaje de partículas no cúbicas, con una relación longitud/espesor superior a 3. Mientras que los áridos calizos y procedentes de baldosas cerámicas presentaron formas regulares, los áridos RCB y CSW presentaron mayor cantidad de partículas irregulares. En el árido RCB, este índice fue superior en el rango 8/16 (SI = 34 %) que en el 4/8 (SI = 13 %), lo que se atribuye a la forma de los ladrillos pues, al romperlos con martillo y posteriormente en la trituradora, se generaron piezas con el espesor de las paredes que delimitan los huecos, con diferente longitud y anchura. Las partículas CSW mostraron una evolución inversa, con mayor SI en partículas menores, lo que reflejó su forma laminar (SI de 24% y 35% para los tamaños 8/16 y 4/8, respectivamente). Los resultados obtenidos para el TCW fueron semejantes a los publicados por Hakan (2016) para baldosas utilizadas como árido reciclado, con valores próximos al 10% para tamaños de partícula entre 6.3 – 10 mm y 10 – 14 mm. Según indicó el autor (Hakan, 2016), el SI aumentó considerablemente, hasta un 100%, para tamaños de partícula superiores (14-20 mm), lo que está en consonancia con la hipótesis planteada en la presente investigación, según la cual se decidió no sustituir la fracción más gruesa del árido natural (10/20) con áridos reciclados cerámicos, debido a que generalmente presentaban formas muy alargadas y planas. Cachim (2009), quién utilizó dos tipos distintos de áridos reciclados procedentes de ladrillos, ambos con tamaño máximo 8 mm, para sustituir la fracción más fina de grava natural, publicó valores SI de 30% y 16% (en el rango de los valores obtenidos para el RCB, con SI del 13% y 34% para las fracciones 4/8 y 8/16, respectivamente). Los valores obtenidos para la CSW están también en línea con los previamente publicados por Medina y col. (2011) para árido reciclado con un tamaño de partícula máximo de 12.5 mm (índice de lajas del 23%, porcentaje en peso de partículas con un espesor inferior a 0.6 veces su dimensión principal, determinado según UNE EN 933-3).

5.1.4. Trabajabilidad del hormigón fresco

Tal como se puede ver en la Fig. 5.1 en todas las mezclas desarrolladas la trabajabilidad, determinada mediante el ensayo del cono de Abrams, varió entre 30 y 50 mm lo que, de acuerdo con la sección 57.5.2.2 del Código Estructural (2021), corresponde a una consistencia plástica. La reducida variación de este parámetro confirmó que el procedimiento adoptado para preparar las diferentes dosificaciones fue apropiado y que, las correcciones de la cantidad de agua realizadas en cada mezcla en función del tipo y cantidad de árido adicionado propiciaron que la cantidad de agua utilizada fuese la necesaria para que se desarrollasen las reacciones de hidratación del cemento. En consecuencia, se considera que no se añadió un exceso de agua al sistema, lo que habría derivado en una mayor porosidad y la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas.

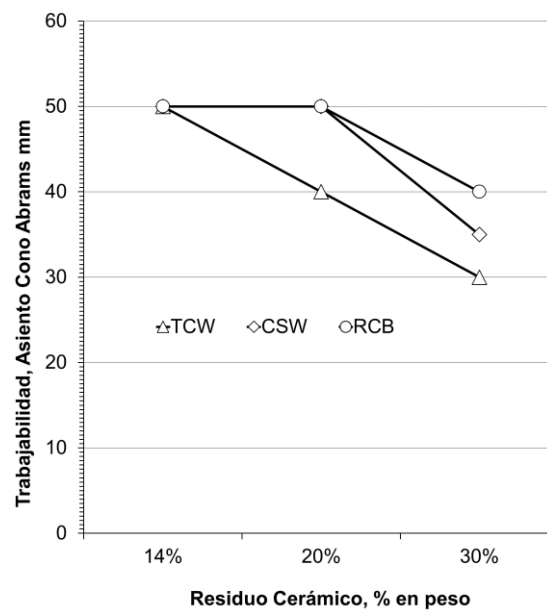


Fig. 5.1 Variación de la trabajabilidad en función del porcentaje de sustitución de cada uno de los residuos.

El hormigón control y los preparados con hasta un 20% en peso de residuos cerámicos mantuvieron un asiento en cono de Abrams de 50 mm (excepto la mezcla TCW20, cuya trabajabilidad disminuyó ligeramente), lo que corresponde a una clasificación S2 según Norma UNE EN 206-1. La trabajabilidad del hormigón disminuyó ligeramente con cantidades mayores de residuos cerámicos (30 % en peso, lo que implica mayor cantidad de arena reciclada), observándose la reducción más significativa en la mezcla TCW30, lo que se atribuyó principalmente al mayor porcentaje de partículas finas (<0.063 mm) de éste árido reciclado. De acuerdo con la elevada absorción de agua y el índice de partículas del residuo RCB, eran de esperar peores resultados de trabajabilidad en los hormigones RCB. Sin embargo, el asiento de estos hormigones únicamente disminuyó en 10 mm al emplear un 30% de residuos de ladrillo, lo que se atribuyó a las correcciones del agua total en la mezcla (a'/c), realizadas en función del agua absorbida por los áridos y la cantidad adicionada de estos. Los valores de trabajabilidad publicados en trabajos previos para hormigones desarrollados con áridos reciclados cerámicos varían en función del diseño del hormigón reciclado, método de dosificación y preparación del hormigón. En trabajos como los desarrollados por Alves y col. (2014), Medina y col. (2014), Cachim (2009) o Debieb y Kenai (2008), donde la cantidad total de agua también se modificó en función del tipo y cantidad de áridos utilizados, la consistencia se mantuvo semejante o varió muy poco. Por el contrario, en otros trabajos (Torkittikul y Chaipanich, 2010; Tavakoli y col., 2013), la

cantidad de agua se mantuvo constante independientemente del porcentaje de sustitución de árido natural por reciclado lo que, dado que los áridos reciclados cerámicos generalmente presentan mayor absorción de agua en comparación con los naturales, generalmente redujo la consistencia de estos hormigones al aumentar el porcentaje de sustitución. Más concretamente, Torkittikul y Chaipanich (2010) observaron una reducción del 50% en la consistencia del hormigón al sustituir la mitad de la arena natural con áridos reciclados cerámicos, registrando un asiento del 0 mm al sustituir completamente la arena tradicional por la reciclada. Tavakoli y col. (2013) también observaron una ligera reducción en el asiento en cono de Abrams al incrementar la cantidad de áridos reciclados procedentes de baldosas cerámicas, que varió entre 60 mm para el hormigón de referencia hasta los 40 mm en hormigones preparados con 100% de arena o 40% de grava recicladas.

5.1.5. Densidad del hormigón endurecido

Como se aprecia en la Fig. 5.2, los hormigones reciclados desarrollados registraron menores valores de densidad al aumentar el contenido en residuos cerámicos, lo que se atribuyó a la menor densidad de estas partículas. Dado que la sustitución de áridos naturales por reciclados se realizó en peso, ello implicó un mayor volumen de áridos reciclados y, por tanto, de hormigón preparado, para un determinado porcentaje de sustitución. Estos resultados son consistentes con los previamente publicados sobre hormigón realizado con áridos reciclados cerámicos (Alves y col., 2014; Tavakoli y col., 2013; Debieb y Kenai, 2008), en los que la densidad del hormigón endurecido disminuyó progresivamente con cantidades crecientes de residuos cerámicos. Más concretamente, Tavakoli y col. (2013) observaron menores densidades al sustituir hasta un 40% de grava natural y hasta un 100% de arena natural por residuos de baldosas cerámicas. Alves y col. (2014), quienes utilizaron residuos de ladrillos y cerámica sanitaria para reemplazar, total o parcialmente, arena natural en hormigón estructural, también observaron una reducción de densidad al aumentar el contenido en árido reciclado. De forma similar, los valores de densidad publicados por Debieb y Kenai (2008) se redujeron un 17% en hormigón preparado con ladrillos triturados en comparación con el fabricado con áridos de naturaleza caliza.

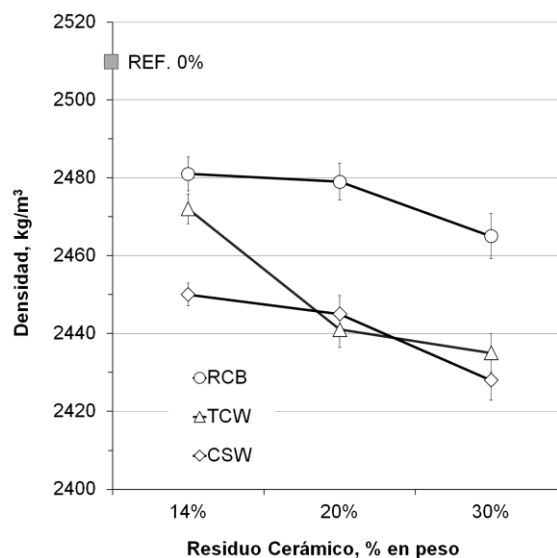


Fig. 5.2 Variación de la densidad del hormigón endurecido en función del porcentaje de sustitución de cada uno de los residuos.

5.1.6. Resistencia a compresión del hormigón desarrollado

Los hormigones desarrollados con residuos de baldosas cerámicas (TCW) presentaron la mayor resistencia a compresión, que resultó máxima para un 20% en peso de sustitución. Pese a que la resistencia disminuyó ligeramente con contenidos mayores de TCW (30%), los valores obtenidos fueron similares a los presentados por el hormigón de referencia. Estos resultados se atribuyeron principalmente al elevado porcentaje de partículas cúbicas y a la buena resistencia al desgaste de estas partículas cerámicas. Sin embargo, parte de las buenas propiedades mecánicas desarrolladas en los hormigones TCW se atribuye también a su menor trabajabilidad (TCW20 y TCW30 conos de 40 mm y 30 mm, respectivamente) en comparación con los correspondientes hormigones preparados con la misma cantidad de RCB o CSW (asientos de 50 mm para las mezclas con 20% RCB o CSW; y de 40 y 35 mm para RCB30 y CSW30, respectivamente). Estas diferencias de asiento en cono de Abrams sugieren que, a pesar de que la relación agua cemento total (a'/c) aumentó progresivamente con el contenido en TCW, la cantidad de agua añadida a la mezcla con el fin de compensar la absorbida por los áridos procedentes de residuos de baldosas cerámicas fue ligeramente insuficiente, lo que presumiblemente redujo la cantidad de agua efectiva disponible.

La resistencia relativa entre el hormigón reciclado y la muestra de referencia (IAR, índice de actividad resistente), osciló entorno al 100-107% en los hormigones preparados con TCW, resultó ligeramente inferior al 100% en los preparados con CSW y entorno al 80-90% en los RCB. Más concretamente, los hormigones preparados con hasta 20% TCW presentaron una resistencia superior a la del hormigón de referencia, siendo similar a éste al incrementar el contenido de áridos TCW hasta un 30%. En los hormigones desarrollados con cerámica sanitaria la resistencia se redujo ligeramente al aumentar el contenido de este residuo cerámico, presentando valores de IAR entorno al 95% con 30% de CSW. La menor resistencia observada al emplear residuos de ladrillos se atribuyó principalmente al elevado porcentaje de partículas irregulares y la reducida resistencia al desgaste de estos áridos, especialmente de la fracción más gruesa (8/16). La resistencia relativa disminuyó muy ligeramente con el tiempo de curado (de 7 a 28 días) en los hormigones preparados con CSW, se mantuvo prácticamente constante en las muestras TCW y aumentó ligeramente en las mezclas preparadas con RCB. Este incremento resultó más notable con contenidos mayores de RCB, lo que podría atribuirse a una mayor actividad puzolánica con el tiempo de curado de este residuo cerámico.

De acuerdo con la revisión realizada por Xiao y col. (2013), quienes examinaron información relevante acerca de la durabilidad de hormigones preparados con árido reciclado (*Recycled aggregate concrete*, RAC), los hormigones preparados con grava reciclada generalmente presentan menor resistencia a compresión que los preparados con áridos tradicionales. De forma similar, tal como se recoge en (CEDEX, 2014), una sustitución total de los áridos naturales gruesos generalmente origina una reducción de la resistencia a compresión del hormigón endurecido entorno al 10-20%, según el material que se emplee para sustituir el árido natural. Kisku y col. (2017) también observaron en su revisión bibliográfica que, para una relación agua/cemento dada, la resistencia a compresión de los RACs generalmente disminuye hasta un 10% en comparación con la de un hormigón tradicional. Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral están en línea con las conclusiones obtenidas en ambas revisiones bibliográficas, pues las propiedades mecánicas disminuyeron entre un 5-20% al sustituir los áridos naturales calizos por reciclados procedentes de CSW o RCB. Sin embargo, los resultados obtenidos también ponen de manifiesto que el tipo de árido utilizado condiciona la resistencia del hormigón reciclado desarrollado, pues las mezclas en las que se utilizó hasta un 30% de TCW mostraron valores

IAR positivos. Estas diferencias en función del tipo de residuo cerámico utilizado están también en consonancia con otros estudios previos sobre el uso de áridos reciclados en hormigón. Así, autores como Cachim (2009), Medina y col. (2011) o López y col. (2007) observaron una mejora de la resistencia a compresión al emplear áridos reciclados cerámicos en sustitución de áridos naturales. De acuerdo con Kisku y col. (2017), la resistencia de algunos RACs permaneció constante o mejoró ligeramente al sustituir hasta un 25% de áridos tradicionales por reciclados. En otros estudios, como el desarrollado por Malesev y col. (2010) o Evangelista y de Brito (2007), se observó una ligera mejora al sustituir áridos naturales por hormigón reciclado. Sin embargo, en los estudios realizados por Alves y col. (2014), Brito y col. (2005), Medina y col. (2014) o Bezerra-Cabral y col. (2010) la resistencia a compresión de los RACs fue inferior en comparación con sus correspondientes hormigones de referencia. Más específicamente, Hakan (2016) obtuvo propiedades mecánicas similares a las de un hormigón tradicional realizado con árido calizo al emplear baldosas cerámicas aptas para suelos como árido reciclado, mientras que la resistencia disminuyó al utilizar azulejos, baldosas únicamente adecuadas para revestir paredes. Tavakoli y col. (2013) observaron muy poca variación en la resistencia a la compresión del hormigón con contenidos crecientes de baldosas cerámicas, y encontraron unos porcentajes de sustitución óptimos para la arena y la grava del 20% y 10%, respectivamente.

La pérdida de resistencia observada al aumentar el contenido de CSW se atribuyó al elevado índice de forma, forma angular, superficie lisa y reducida absorción de agua de estas partículas cerámicas. Mientras que los dos primeros parámetros dificultan el ordenamiento de las partículas, los dos últimos previsiblemente reducen la adherencia mecánica entre las partículas cerámicas y la pasta cementante. Los resultados obtenidos en el presente estudio para los hormigones CSW difieren ligeramente de los anteriormente publicados por Guerra y col. (2009) y Medina y col. (2011, 2016), pues ambos observaron cierta ganancia de resistencia al incrementar el contenido de CSW. Pese a que Guerra y col. (2009) observaron una ganancia de resistencia de hasta un 9.18% al sustituir el 9% de grava natural, las diferencias respecto a los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral se atribuyen a que los autores (Guerra y col., 2009) utilizaron pequeñas cantidades de grava natural (3-9%) junto con el residuo cerámico. Medina y col. (2011) también observaron una mejora de la resistencia a compresión en hormigón preparado sustituyendo un 25% de grava natural silíceo con partículas de cerámica sanitaria de tamaño comprendido entre 4 y 12.5 mm (34.7 MPa a 38.2 MPa a 28 días, para el hormigón referencia y el reciclado, respectivamente). En estudios posteriores (Medina y col., 2016) los autores atribuyeron esta mejora de resistencia con el incremento de CSW a las propiedades de éste árido cerámico y a las características de la zona de transición interfacial entre el árido y la pasta conglomerante.

Estudios previos sobre el uso de ladrillos triturados como árido reciclado, como los desarrollados por Cachim (2009), Debieb y Kenai (2008) o Alves y col. (2014), también obtuvieron valores inferiores de resistencia en comparación con la muestra de referencia. Debieb y Kenai (2008) utilizaron residuos de ladrillos para sustituir parcialmente (25, 50, 75 y 100%) arena caliza, grava y una combinación de ambas. La resistencia a compresión de los hormigones desarrollados disminuyó, tras 28 días de curado, en un 30-35% al sustituir 25-100% de grava natural por este residuo cerámico, entre un 7 y 30% al sustituir 25-100% de arena, y hasta un 40% al combinar grava y arena. Pese a que Cachim (2009) no observó ninguna variación significativa en las propiedades mecánicas al reemplazar hasta un 15% de grava natural con dos tipos de ladrillos distintos, la resistencia del hormigón disminuyó hasta un 20% al sustituir un 30% de los áridos naturales por uno de estos tipos de ladrillos, lo que se atribuyó a la menor resistencia a la compresión y el mayor índice de forma de las

partículas recicladas (Cachim, 2009). Alves y col. (2014) utilizaron residuos de ladrillos y cerámica sanitaria para sustituir arena natural, observando una reducción de la resistencia a compresión al incrementar el contenido en árido reciclado, con pérdidas de resistencia del 9.6 y 42.5% tras 28 días de curado al sustituir el 100% de la arena natural por residuos de ladrillos y de cerámica sanitaria, respectivamente. Las discrepancias entre estos resultados y los obtenidos en la presente tesis doctoral se atribuyen en parte a diferencias durante la preparación del hormigón pues, mientras que Alves y col. (2014) añadieron agua durante el proceso de mezcla, en la presente investigación los áridos fueron previamente saturados con agua antes de mezclarlos con la pasta cementante. Según se recoge en CEDEX (2014), saturar previamente los áridos incrementa la cantidad de partículas de cemento en la superficie del árido reciclado, lo que mejora la adherencia con la pasta conglomerante. Otra explicación es que Alves y col. (2014) sustituyeron únicamente arena (0, 20, 50 y 100%), mientras que en nuestro estudio reemplazamos parcialmente tanto arena como grava. Dada la menor resistencia de la grava procedente de ladrillos reciclados en comparación con la caliza natural, la rotura podría originarse a través de las partículas de árido reciclado. En este sentido, Etxeberria y Vegas (2015), quienes sustituyeron parcialmente arena caliza por reciclada procedente de residuos de ladrillos (10, 20, 35 y 50%), también observaron una mejora de la resistencia a la compresión en el hormigón reciclado en comparación con el tradicional, registrando las mejores propiedades mecánicas en hormigón preparado con 35% de arena reciclada (curado durante 28 y 365 días). Etxeberria y Vegas (2015) atribuyeron esta mejora de las propiedades mecánicas tanto a la resistencia de los ladrillos utilizados (que contenían mullita), como a la superficie rugosa de las partículas cerámicas, que favoreció la adherencia con la pasta conglomerante. Tal como explican (Etxeberria y Vegas, 2015), la porosidad de los áridos procedentes de ladrillos permite el acceso del agua al interior de las partículas, mejorando así la hidratación del cemento mediante un curado interno. Estos resultados están en línea con el estudio previamente realizado por Koenders y col. (2014) quienes, tras investigar la influencia de la relación agua/cemento y de la humedad inicial de áridos reciclados en hormigón (secos o saturados), observaron una tasa de hidratación ligeramente superior y mejor resistencia a compresión en las muestras curadas durante 28 días cuando se utilizaron áridos secos. Según Xiao y col. (2013), la mayor porosidad, en general, de los áridos reciclados modifica la microestructura de la zona de transición interfacial (ITZ, *Interfacial transition zone*) en comparación con la observada en un hormigón de árido tradicional.

La evolución de la ganancia de resistencia (GR) con el tiempo de curado dependió del residuo cerámico utilizado, de forma que los hormigones TCW registraron valores positivos, con una ganancia máxima del 7.11% para una sustitución del 20% tras 28 días de curado y, pese a que dicho valor disminuyó con contenidos superiores de árido reciclado, resultó todavía positivo ($\approx 1\%$, TCW30), lo que denota cierta contribución de los áridos procedentes de baldosas cerámicas al desarrollo de resistencia. La GR de los hormigones desarrollados con áridos CSW disminuyó progresivamente con el contenido de árido y/o tiempo de endurecimiento, hasta una pérdida máxima del -5.77%. Sin embargo, estos valores negativos de GR se consideraron insignificantes si se tiene en cuenta que: se reutilizó hasta un 30% en peso de un residuo de construcción significativo, se redujo el consumo de materias primas naturales, se necesitó poca energía para adaptar los residuos cerámicos para su utilización como árido reciclado en hormigón estructural (solo la necesaria para triturar), y el hormigón reciclado se desarrolló con la misma tecnología que el hormigón convencional.

La menor GR se registró en los hormigones preparados con áridos reciclados procedentes de ladrillos, lo que denota cierta reducción de las propiedades mecánicas en comparación con el hormigón de referencia. Los mejores resultados con este tipo de árido

reciclado se obtuvieron con una sustitución del 20% en peso (GR -12.0% tras 7 días de curado) y, pese a que la resistencia se redujo significativamente con contenidos mayores de RCB (SG -18.4% en RCB30 tras 7 días de curado), las propiedades mecánicas mejoraron de forma muy significativa con el tiempo, de forma que la pérdida de resistencia fue únicamente del 11% tras 28 días de curado (RCB30). Dado que mayores contenidos de RCB generaron mayor ganancia de resistencia con el tiempo de curado (Fig. 2.2.4, 22.8 y 30.8% para sustituciones del 14% y 30% respectivamente), y que el hormigón RCB30 contiene mayor cantidad de arena reciclada (16%, tal como recoge la Tabla 2.3), esta mejora en las propiedades mecánicas con el tiempo de curado se atribuye principalmente a una reacción puzolánica entre las partículas finas de RCB y la portlandita (Ca(OH)_2) liberada durante la hidratación del cemento portland, reacción que genera nuevos hidratos que aportan resistencia al hormigón reciclado. Estudios previos sobre la reutilización de residuos cerámicos como adiciones puzolánicas (Pereira de Oliveira y col., 2012; Pacheco Torgal y Jalali, 2010; Puertas y col., 2008; Ay y Ünal, 2000; Mas y col., 2016) y como áridos reciclados en hormigón (Alves y col., 2014; Etxeberria and Vegas, 2015) concluyeron que las propiedades hidráulicas de los materiales cerámicos dependen fuertemente de su proceso de sinterización (temperatura y tiempo), lo que determina el tipo y cantidad de fases formadas y, en consecuencia, su reactividad. Alves y col. (2014) también atribuyeron el mayor desarrollo de resistencia con el tiempo de endurecimiento en un hormigón reciclado preparado con arena de ladrillo a la actividad puzolánica de estos áridos, y al mayor contenido en agua de las mezclas, lo que favoreció la posterior hidratación del cemento. Pese a que los autores (Alves y col., 2014) también utilizaron áridos procedentes de cerámica sanitaria en su estudio, la reducida porosidad de estas partículas impidió que las reacciones puzolánicas se desarrollaran como en los áridos reciclados de ladrillo. Otros estudios, como los desarrollados por Ay y Ünal (2000), Puertas y col. (2008) y Mas y col. (2016) también corroboraron la actividad puzolánica de residuos de baldosas cerámicas. Más concretamente, la reactividad del residuo TCW empleado en la presente tesis doctoral fue previamente analizada por Mas y col. (2016), quienes concluyeron que las reacciones puzolánicas de estos residuos ocurren principalmente a edades largas de endurecimiento, y que el efecto partícula ejercido por el residuo cerámico acelera la hidratación del cemento a edades cortas. Los resultados obtenidos en el presente estudio son contrarios a los previamente publicados por Pereira de Oliveira y col. (2012) quienes, tras investigar la puzolanidad de ladrillos de pasta roja y baldosas, ambos fabricados en Portugal concluyeron que los residuos de baldosas presentaban reactividad potencial, mientras que los ladrillos analizados no mostraron actividad puzolánica. Dicho comportamiento se atribuyó a la menor temperatura de sinterización utilizada en la producción de ladrillos en comparación con la empleada en la industria de las baldosas cerámicas, lo que corrobora que el proceso de sinterización influye fuertemente en la puzolanidad de materiales cerámicos. En este sentido, los resultados previamente publicados por Pacheco-Torgal y Jalali (2010), quienes compararon la actividad puzolánica de ladrillos cerámicos, baldosas de gres de pasta blanca y cerámica sanitaria, están en línea con los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral, pues la mayor actividad puzolánica fue observada en los ladrillos cerámicos. Etxeberria y Vegas (2015) también observaron un mayor desarrollo de resistencia con el tiempo de endurecimiento (28 a 365 días) en los hormigones preparados con más de un 20% de áridos reciclados procedentes de ladrillos en comparación con el hormigón tradicional, lo que también atribuyeron a la actividad puzolánica de las partículas cerámicas.

De acuerdo con las revisiones bibliográficas (CEDEX, 2014; Xiao y col., 2013), las propiedades mecánicas de hormigón fabricado con áridos reciclados son generalmente inferiores a las presentadas por el hormigón tradicional. En consecuencia, el Código

Estructural (2021) en su artículo 30.8 contempla únicamente la utilización de áridos reciclados procedentes de hormigón en buenas condiciones o de alta resistencia, y recomienda reemplazar máximo el 20% en peso de la grava natural (para cantidades superiores deben realizarse estudios específicos). Sin embargo, los resultados publicados en el capítulo 2 de la presente tesis doctoral muestran que la resistencia obtenida al utilizar áridos reciclados TCW o CSW fue superior o similar a la desarrollada por el hormigón tradicional, lo que convierte a estos residuos cerámicos en potenciales candidatos para su utilización como árido reciclado en la producción de hormigón estructural. Estos residuos cerámicos podrían ser directamente proporcionados por empresas del sector, o tomados de plantas de reciclaje, siempre que puedan ser fácilmente clasificados y separados (como, por ejemplo, piezas de cerámica sanitaria).

5.2. Reutilización de residuos cerámicos como puzolana

En el segundo de los trabajos desarrollados, se investigó la posibilidad de reutilizar tres tipos distintos de residuos cerámicos como sustituto parcial de cemento portland en el desarrollo de conglomerantes inorgánicos más sostenibles. Tal como se ha explicado en apartados anteriores, se seleccionaron 3 tipos de residuos cerámicos diferenciados: ladrillos huecos de pasta roja (RCB, *red clay brick*), baldosas cerámicas (TCW, *tile ceramic waste*) y cerámica sanitaria (CSW, *ceramic sanitaryware*). Tras reducir su tamaño de partícula y analizar sus características (distribución granulométrica; MEBEC, FRX y DRX) cada tipo de residuo fue utilizado para sustituir hasta un 50% de cemento portland (CP), y se determinaron las propiedades en fresco de las pastas (consistencia y tiempo de fraguado), la resistencia a compresión del mortero endurecido y la evolución de la microestructura (MEBEC, DRX y TG) con el tiempo de fraguado (hasta 365 días) y cantidad de cada residuo. Finalmente, se realizó un análisis básico de sostenibilidad con el fin de estimar el impacto medioambiental de reutilizar residuos RCB, TCW o CSW como adiciones puzolánicas en sustitución parcial de CP.

5.2.1. Propiedades de los residuos cerámicos

Con el fin de obtener una distribución granulométrica similar en todos los residuos cerámicos, el tiempo de molienda empleado para las partículas CSW (8 horas) fue ligeramente superior al utilizado para el RCB y TCW (6 horas). Pese a que el tamaño de partícula del CSW resultó todavía ligeramente superior al del RCB o TCW, todos presentaron un diámetro medio entorno a 20 μm , con un 90 % en volumen de partículas por debajo de 56 μm y 10 % vol. por debajo de 1.62 μm .

No se observaron diferencias significativas en la morfología de las partículas obtenidas tras la molienda de los diferentes residuos cerámicos, estando todos ellos compuestos principalmente por SiO_2 y Al_2O_3 , con un contenido superior en el CSW (89.6% la suma de ambos componentes) en comparación con el registrado para TCW y RCB (79.8% y 66.5% la suma de ambos, respectivamente). Los residuos RCB y TCW presentaron contenidos de Fe_2O_3 relativamente altos, y la suma de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 fue en todos ellos superior al 70% lo que, de acuerdo con Mohammed (2017), promueve la actividad puzolánica. El contenido en fases amorfas varió entre un 35 y 60%, estando los valores obtenidos para el TCW y CSW (60% y 46%, respectivamente) dentro del rango previamente publicado por Zanelli y col. (2011) para baldosas de gres porcelánico (40-75% en peso, tras analizar 93 baldosas distintas de este gres).

Desde el punto de vista mineralógico, mientras que todos los materiales cerámicos mostraron la presencia de cuarzo (SiO_2), la mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) únicamente se identificó en los espectros de TCW y CSW, presentando este último residuo cerámico cantidades

mayores. Estas diferencias se atribuyen a la temperatura de sinterización, menor en la producción de ladrillos (generalmente cocidos hasta aproximadamente 900 °C) (BIA, 2006) en comparación con la utilizada para fabricar baldosas cerámicas, cuyas temperaturas máximas suelen oscilar alrededor de los 1120-1220 °C (Mas y col., 2016), o la cerámica sanitaria, cuyo *plateau* en la curva de calentamiento generalmente oscila entorno a 1200-1280 °C (Bernasconi y col., 2011). Mientras que se detectaron pequeñas cantidades del feldespato albita de sodio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) en los difractogramas del TCW y RCB, los patrones de RCB y CSW presentaron señales atribuidas a microclina (KAlSi_3O_8), y se identificaron pequeñas cantidades de diópsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) en el TCW y de rankinita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$) en el RCB. Estas fases cristalinas, típicamente formadas en materiales cerámicos, fueron también distinguidas en estudios anteriores, donde el TCW fue empleado como sustituto parcial de cemento portland (Mas y col., 2016) y los residuos RCB o CSW fueron utilizados como precursores en el desarrollo de cementos activados alcalinamente (Reig y col., 2013, 2018). La desviación de la línea de base observada entre los 15-30 grados 2θ corroboró la presencia de fases amorfas. Mientras que en el RCB estas fases desordenadas se explican por la deshidroxilación de la arcilla (Mohammed, 2017; BIA, 2006), en el TCW y CSW se atribuyen a la formación de nuevas fases vítreas a partir de la fusión de los feldespatos que, según Zanelli y col. (2011), ocurre a partir de aproximadamente 1050 °C.

5.2.2. Consistencia de las pastas

La trabajabilidad de las pastas apenas varió al sustituir cemento portland por TCW, mejoró ligeramente al aumentar el contenido en CSW y disminuyó de forma significativa con contenidos crecientes de RCB. Dado que todas las partículas cerámicas molidas utilizadas en esta investigación presentaron una morfología similar (Fig. 3.3), esta variación en la consistencia de las pastas se atribuyó principalmente a su diferente absorción de agua. De acuerdo con los resultados presentados en el segundo capítulo de la presente tesis doctoral (Pitarch y col., 2019), la absorción de agua de la arena reciclada procedente de ladrillos, baldosas y cerámica sanitaria fue del 15.76%, 6.28% y 0.69%, respectivamente. Los resultados obtenidos al sustituir CP por TCW están en línea con los previamente publicados por Mas y col. (2016) al sustituir hasta un 50% de CP por TCW, pues los valores de consistencia (determinada mediante la mesa de sacudidas) variaron entre 150-160 mm. Los autores atribuyeron este estrecho intervalo de variación a la reducida porosidad y superficie lisa de estas partículas cerámicas.

5.2.3. Tiempo de fraguado

Los tiempos de fraguado (IST, *Initial setting time*; FST, *final setting time*) variaron, en general, poco con los diferentes tipos y contenidos de residuos cerámicos, observándose las mayores desviaciones en el sistema CSW/CP. El tiempo de fraguado inicial, en el que las pastas empezaron a perder su plasticidad, se prolongó ligeramente al sustituir CP por cualquiera de los residuos cerámicos, registrándose la mayor variación en las pastas preparadas con 25% de CSW o más (170 min, 20 min más tarde que la pasta control). Esta ligera prolongación del IST facilitaría el transporte, colocación y compactación del hormigón. Pese a que el FST se redujo entre 10-15 min en las pastas RCB/CP (220-225 min frente a los 235 min registrados en la pasta control), apenas varió con el contenido en RCB. El FST se redujo progresivamente con cantidades crecientes de TCW (hasta 220 min con un 50%) y, por el contrario, se prolongó gradualmente con el contenido en CSW (hasta 270 min con 50%). Por tanto, el tiempo durante el cual las pastas permanecieron en condición plástica, necesario para su manipulación, apenas varió en las mezclas RCB/CP, se redujo progresivamente al utilizar TCW (desde 85 min con 15% TCW hasta 60 min con 50%) y aumento en los conglomerantes preparados con CSW (de 75 min con 15% a 100 min con

50%). Los resultados obtenidos en los sistemas CSW/PC coinciden con los previamente publicados por Medina y col. (2013), quienes observaron que sustituir parcialmente CP por CSW (10% o 20% en peso) modificó la reología de las pastas y retrasó su hidratación. Los valores registrados para los conglomerantes RCB/CP son también semejantes a los previamente publicados por Naceri y Hamina (2009), quienes observaron tiempos IST y FST más cortos al sustituir parcialmente clínker por residuos cerámicos de ladrillos (hasta 20% en peso). Sin embargo, las diferencias observadas en comparación con los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral (el IST fue ligeramente más prolongado al añadir RCB al sistema) se atribuyen principalmente a que en su trabajo (Naceri y Hamina, 2009) se originó un incremento de la proporción yeso/clínker con mayores contenidos de residuo cerámico, pues los autores utilizaron una cantidad fija de yeso, independientemente del porcentaje de sustitución del clínker.

5.2.4. Resistencia a compresión de los morteros residuo cerámico/PC

Tal como recoge el apartado 3.3.4 de la presente tesis doctoral, la resistencia a compresión fue similar para un porcentaje de sustitución y edad de curado determinados, independientemente del residuo cerámico utilizado. Dado que los tres residuos presentaron una distribución granulométrica y contenidos en SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 semejantes (apartado 3.3.1), estos resultados se atribuyen principalmente a la reactividad puzolánica de las fases amorfas formadas durante su fabricación que, en el caso del RCB derivan de la deshidroxilación de la arcilla, mientras que en el TCW y CSW proceden de la fusión de feldespatos. Pese a que a edades cortas de curado (3 o 7 días) la resistencia disminuyó significativamente en comparación con la del mortero de referencia, las diferencias disminuyeron con el tiempo de curado, especialmente en las muestras preparadas con hasta un 25% en peso de residuos cerámicos (≈ 50 MPa tras 90 días de curado). Así, todos los morteros preparados con hasta un 25% de residuos cerámicos cumplieron con los requisitos establecidos por la norma UNE EN 450-1 para cenizas volantes (2013), presentando un IAR superior al 75% y al 85% tras 28 y 90 días de curado, respectivamente. Más concretamente, los morteros preparados con 35% RCB cumplieron con las especificaciones establecidas por la norma UNE EN 450-1 (2013), los que contenían 35% CSW estaban en el límite, y en los TCW se podía sustituir hasta un 25% de CP. Los mejores resultados obtenidos al utilizar residuos RCB se atribuyen, además de al efecto puzolánico, a su mayor absorción de agua en comparación con la registrada para el TCW y el CSW (15.76%, 6.28% y 0.69% para el RCB, TCW y CSW, respectivamente (Pitarch y col., 2019)). La relativamente elevada absorción de agua presentada por el RCB redujo progresivamente la trabajabilidad de estos morteros con porcentajes crecientes de sustitución de CP, disminuyendo además el agua efectiva (disponible para reaccionar con el cemento, determinada como la cantidad total de agua menos la absorbida por las partículas de residuo cerámico), lo que mejoró la resistencia y, previsiblemente, la durabilidad de estos morteros.

La contribución a la resistencia de los residuos cerámicos utilizados mejoró con el tiempo de curado, de forma que todos los morteros desarrollados presentaron resistencias similares a edades largas de curado. Así, todos los morteros con 35% de sustitución presentaron valores IAR superiores al 90% tras 1 año de endurecimiento, en otras palabras, la resistencia de los morteros preparados con 65% PC se redujo sólo un 10%, en comparación con el mortero control (100% CP), tras 365 días de endurecimiento. Ello confiere un gran interés a los morteros desarrollados, como alternativa interesante que contribuye a la sostenibilidad, utilizables especialmente en aplicaciones que no requieren elevadas resistencias en tiempos cortos de curado. En cuanto a la ganancia de resistencia (SG, *strength gain* %), el residuo RCB aportó algo de resistencia al sistema a edades cortas

de curado (3 y 7 días) y, pese a que los residuos TCW y CSW presentaron valores negativos a 3 y 7 días de curado, estos resultaron positivos con tiempos mayores, especialmente con mayores porcentajes de sustitución. En línea con la resistencia a compresión y valores IAR obtenidos, para un porcentaje determinado de sustitución la ganancia de resistencia resultó similar tras 365 días de endurecimiento, independientemente del tipo de residuo cerámico utilizado.

La regresión lineal realizada, en la que se correlacionaron los parámetros resistentes con el logaritmo natural del tiempo, mostró un elevado coeficiente de correlación (R^2 generalmente superior a 0.94). La pendiente de las regresiones lineales generalmente aumentó con el porcentaje de sustitución, indicando una mayor influencia con el tiempo de endurecimiento con mayores cantidades de residuo cerámico. Por el contrario, el valor de la constante b (intersección con el eje Y), se redujo al aumentar el contenido de residuo cerámico, lo que está en línea con la menor resistencia e IAR observados a tiempos cortos de curado. Los valores positivos de esta constante b registrados para la ganancia de resistencia en los morteros preparados con hasta un 25% en peso de RCB confirmaron cierta contribución resistente de este residuo cerámico a edades cortas de curado. Los resultados obtenidos coinciden con los previamente publicados por Wild y col. (1997) quienes, tras investigar la influencia de la temperatura de sinterización (600 – 1100 °C) sobre la actividad puzolánica de arcillas, concluyeron que los morteros preparados con hasta un 20% de arcilla calcinada a 600 - 800 °C ofrecieron buena resistencia tras 28 días de curado, mientras que los preparados con arcillas calcinadas a temperaturas más elevadas (800 °C a 1100 °C) presentaron mejores resistencias tras 90 días de curado. Mas y col. (2016) también observaron una reducida actividad puzolánica de residuos cerámicos TCW a edades cortas de curado, que se volvió significativa tras 28 días (ganancia de resistencia entre 10-32% 50% en peso de TCW). Puertas y col. (2006), quienes investigaron el comportamiento puzolánico de seis tipos distintos de baldosas cerámicas, también concluyeron que todas ellas presentaron actividad puzolánica tras 15 días de curado. La resistencia obtenida en la presente tesis doctoral también resultó semejante a la previamente obtenida por Lavat y col. (2009), quienes utilizaron tres tipos distintos de tejas cerámicas para sustituir hasta un 40% en peso de CP y concluyeron que sustituir hasta 20-30% de CP no afectaba de forma significativa a la resistencia a la compresión de los morteros desarrollados. De igual modo, Filho y col. (2007) tampoco encontraron variaciones significativas de resistencia al sustituir hasta un 20% en peso de CP por residuos de ladrillos cerámicos (IAR del 93% a los 28 días de curado). Los valores de IAR obtenidos en nuestro estudio también resultaron próximos a los previamente publicados por Pereira de Oliveira y col. (2012), quienes registraron valores de resistencia relativa del 85% y 80% en morteros con sustituciones del 25% en peso de ladrillos y de baldosas, respectivamente (28 días de curado).

5.2.5. Evolución microestructural de los conglomerantes residuo cerámico/CP desarrollados

Las curvas termogravimétricas de la pasta control y las preparadas con un 25% de RCB, TCW o CSW, curadas a 28 y 90 días no mostraron diferencias significativas y, tal como se esperaba, tanto la intensidad de las señales atribuidas a la deshidratación de la etringita y los silicatos de calcio hidratados (CSH) (100-180 °C), como las derivadas de la deshidratación del aluminato de calcio y aluminosilicatos de calcio hidratados (CAH y CASH, 180-240 °C) (Mas y col., 2016; Payá y col., 2003), crecieron con el tiempo de curado. Las pastas preparadas con 25% de residuos cerámicos presentaron una menor intensidad en la banda originada por la deshidroxilación de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 520-600 °C, 2.17-2.36% y 2.54-2.77% tras 28 y 90 días de curado, respectivamente) en comparación con la muestra

de referencia (3.12% y 3.69% tras 28 y 90 días de curado, respectivamente). Dicho comportamiento se atribuye a su menor contenido en CP (efecto dilución), a la contribución puzolánica de los residuos cerámicos y al efecto partícula ejercido por estos, que modifica la cantidad total de portlandita liberada durante la hidratación del CP. Los porcentajes de cal fijada negativos o próximos a cero registrados en las pastas preparadas con 25% de CSW y TCW curadas durante 28 días indican que el contenido de Ca(OH)_2 fue superior al teóricamente esperado en una pasta preparada con 75% de CP y sin residuos cerámicos. En línea con la resistencia a compresión obtenida, estos valores negativos de cal fijada indican que, hasta los 28 días de curado, el efecto partícula generalmente prevaleció sobre la reacción puzolánica, proporcionando nuevos sitios de nucleación que facilitan la hidratación del cemento (Paya y col., 2003). La mayor cantidad de cal fijada por el residuo RCB está en consonancia con el IAR ligeramente superior registrado en estos morteros, lo que confirma una actividad puzolánica ligeramente superior hasta 90 días de curado, en comparación con la observada en los residuos TCW y CSW.

Los difractogramas de las pastas preparadas con 25% de RCB, TCW o CSW, curadas a temperatura ambiente durante 28 y 90 días, permitieron identificar la presencia de cuarzo (SiO_2). No obstante, otras fases cristalinas que habían sido previamente identificadas en los materiales de partida (apartado 3.3.1, Fig. 3.2), como mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), microclina (KAlSi_3O_8), diópsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) o rankinita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$), no pudieron detectarse claramente, lo que se explica por la reducida cantidad de residuos cerámicos utilizados en las pastas (25% en peso), la naturaleza esencialmente amorfa del gel CSH formado y la elevada cristalinidad del cuarzo, cuyos picos ocultan parcialmente los originados por otras fases minoritarias. Tras 28 días de curado los picos de difracción originados por la portlandita (Ca(OH)_2) presentaron una intensidad similar en todas las pastas, excepto en las preparadas con RCB. Dada la menor cantidad de CP en las pastas con adición puzolánica, esto corroboró que el efecto de partícula originado por los residuos cerámicos aceleró la hidratación del cemento. Por otra parte, en línea con los valores de cal fijada obtenidos, los resultados de DRX confirmaron que el RCB consumió parcialmente Ca(OH)_2 a través de reacciones puzolánicas. Todas las pastas presentaron señales originadas por la etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), formada a partir de la reacción entre el aluminato tricálcico y el sulfato de calcio, ambos aportados por el CP. También se identificaron en todas las pastas picos debidos a la calcita (CaCO_3) y al carboaluminato $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, mientras que el carboaluminado $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ únicamente se detectó en las pastas curadas a 28 días.

Las micrografías de la pasta de referencia y las preparadas con 25% de RCB, TCW o CSW, curadas a 20 °C durante 28 días, permitieron corroborar la existencia de partículas cerámicas sin reaccionar, completamente rodeadas por productos de hidratación como portlandita (morfología hexagonal plana), agujas de etringita y geles amorfos (CSH y CASH), siendo estos últimos los principales productos de reacción observados. Estas fases se diferenciaron tanto por su morfología como por su composición, determinada mediante por microanálisis EDS.

5.2.6. Análisis básico de sostenibilidad

Los valores *e-energy* (*embodied specific energy*) y *e-CO₂* (*embodied specific CO₂ emissions*) de los conglomerantes desarrollados disminuyeron progresivamente con cantidades mayores de RCB, TCW o CSW. Los parámetros E_s y C_s , que consideran la energía y emisiones de CO_2 en relación con la resistencia a 28 días de los morteros puzolánicos ($\text{MJ/ton}\cdot\text{MPa}$ y $\text{kg CO}_2/\text{ton}\cdot\text{MPa}$, respectivamente), fueron calculados a partir de los datos de regresión lineal (Tabla 3.4). En términos generales, los valores E_s para los cementos

puzolánicos fueron similares o ligeramente inferiores a los calculados para el CEM I 42.5 R, y sólo resultaron superiores al sustituir 50% de CP por los residuos cerámicos. Esto se atribuyó principalmente a dos factores: 1) la resistencia a compresión relativamente baja de los morteros con 50% de sustitución, en los que el efecto dilución implicó la presencia de pequeñas cantidades de portlandita disponible para la reacción puzolánica; 2) las partículas cerámicas se trituraron en condiciones de laboratorio, por lo que la energía utilizada sería probablemente menor si la molienda se hubiese realizado en instalaciones industriales, con menor energía requerida y, en consecuencia, valores más bajos de E_s .

Los valores de e-CO₂ también disminuyeron con contenidos crecientes de residuos cerámicos, lo que generó una interesante reducción del parámetro C_s , especialmente al sustituir un 25-35% de CP. Más concretamente, la reducción del valor C_s fue del 11.6% y 13.5% (en comparación con el CEM I 42.5 R) en los cementos preparados con 25% y 35% de RCB, respectivamente. Para los mismos porcentajes de sustitución de CP estas reducciones fueron del 7.3% y 8.6% con TCW y 7.0% y 8.2% con CSW. Debido a la evolución de las reacciones puzolánicas, las emisiones de CO₂ por tonelada de cemento y MPa se redujeron todavía más con el tiempo de curado por lo que, tras 365 días, los valores C_s disminuyeron en un: 16.2% y 22.7% para 25% y 35% de RCB; 15.1% y 19.2% para las mismas cantidades de TCW y 16.9% y 21.5% en los correspondientes cementos mezclados con CSW.

En definitiva, la sustitución parcial de CP por RCB, TCW o CSW ha permitido diseñar nuevos conglomerantes con principios sostenibles y más respetuosos con el medio ambiente, que permiten reutilizar residuos y que, simultáneamente, implican una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y del consumo de recursos naturales y energía asociados a la fabricación de cemento portland. Además, se espera que el coste de estos nuevos conglomerantes también se reduzca, al disminuir tanto las emisiones y costes asociados a la extracción y preparación de materias primas, como las tasas e impuestos verdes relacionados con las políticas de cambio climático.

5.3. Reutilización de residuos procedentes de lámparas de mercurio como puzolana

En la tercera investigación desarrollada se analizó la posibilidad de reutilizar dos tipos distintos de residuos de vidrio procedentes de lámparas de mercurio usadas (VLF), uno procesado de forma manual (MAN) y otro de forma mecánica (MEC). Ambos residuos fueron empleados como materiales puzolánicos, sustituyendo hasta un 50% de cemento portland (CP) para desarrollar conglomerantes inorgánicos más sostenibles. Tal como recoge el cuarto capítulo de la presente tesis doctoral, tras adaptar el tamaño de partícula de ambos residuos, se analizaron sus características (distribución granulométrica; MEBEC, FRX y DRX) y cada uno de ellos fue utilizado como sustituto parcial de CP. Tras determinar la influencia de la cantidad y tipo de vidrio sobre el tiempo de fraguado, se correlacionó la resistencia a compresión obtenida en función del tiempo de curado (hasta 365 días), cantidad y tipo de residuo (MAN o MEC) con la evolución microestructural (MEBEC, DRX y TG) de los conglomerantes desarrollados.

5.3.1. Propiedades de los residuos de vidrio procedente de lámparas fluorescentes compactas

Tras su trituración y posterior molienda durante un tiempo de 8 horas, tanto los residuos de vidrio MAN como MEC presentaron un diámetro medio entorno a 20 μm , con 90% y 10% en volumen de partículas por debajo de 60 μm y 2 μm , respectivamente. De acuerdo con los estudios realizados por Jiang y col. (2019) y Mirzahosseini y Riding (2015),

las partículas de vidrio de tamaño inferior a 75 μm presentan actividad puzolánica e inhiben la reacción sílice-álcali (ASR, *alkali silica reaction*). Mirzahosseini y Riding (2015), quienes investigaron la influencia del tamaño de partícula (63–75 μm , 25–38 μm y 0–25 μm) sobre la actividad puzolánica de polvo de vidrio verde, concluyeron que tamaños de partícula más pequeños mejoran significativamente la reactividad puzolánica, debido a que su mayor superficie específica facilita la disolución del vidrio y, en consecuencia, mejora la cinética de la reacción y el desarrollo de resistencia. Shi y col. (2005), tras investigar la sustitución parcial de CP por residuos de vidrio con igual composición química pero cuatro grados distintos de finura, también observaron que sustituir CP con residuos de vidrio molido reduce la expansión ocasionada por ASR. Estos resultados fueron corroborados en la revisión realizada por Mohajerani y col. (2017), según la cual no se encontraron reacciones sílice-álcali perjudiciales al emplear polvo de vidrio con un tamaño de partícula inferior a 100 μm .

Tanto el vidrio MAN como el MEC presentaron, tras su molienda, una morfología similar, con partículas finas, irregulares, de cantos vivos y superficies planas y suaves. Ambos residuos presentaron contenidos en SiO_2 próximos al 75%, y una cantidad relativamente elevada de Na_2O (7.6% y 12.2% para MAN y MEC, respectivamente). Esta composición química es semejante a la anteriormente publicada por Mohajerani y col. (2017) para vidrios de sodio y calcio (comúnmente utilizados en recipientes, bombillas, etc.), cuyos contenidos en SiO_2 y Na_2O oscilaron entre el 66–75% y el 12–17%, respectivamente. Sin embargo, el contenido de CaO (2.9% y 4.4% para el MAN y MEC, respectivamente) fue inferior al generalmente encontrado en este tipo de vidrios (5–12%) (Mehta and Ashish, 2019; Jiang y col., 2019; Mohajerani y col., 2017). De acuerdo con Mejdí y col. (2019), el contenido relativamente elevado en álcalis registrado en los residuos VLF incrementa el riesgo de formación de geles de sílice alcalinos nocivos (N,K-(C)-S-H). No obstante, la comunidad científica está de acuerdo en que, por debajo de un determinado tamaño de partícula (que oscila entre 0.1 y 1 mm, dependiendo del estudio realizado (Mohajerani y col., 2017)), la reacción puzolánica generalmente prevalece sobre la reacción sílice-álcali, lo que minimiza el riesgo de expansión (Mehta y Ashish, 2019; Yao y col., 2018; Mejdí y col., 2019; Elaqla y Rustom, 2018; Kamali y Ghahremaninezhad, 2015; Chandra y col., 2018; Zheng, 2016). Dado que el 90% de las partículas del residuo VLF utilizadas en la presente tesis doctoral fueron inferiores a 60 μm (Tabla 4.3), resultaba poco probable que se originase expansión por reacciones sílice-álcali. En este sentido, estudios previos indicaron que la utilización de residuos de vidrio como puzolana reduce este tipo de reacciones entre la matriz cementante y los áridos reciclados de vidrio (Mohajerani y col., 2017; Yao y col., 2018; Elaqla y Rustom, 2018; Kamali y Ghahremaninezhad, 2015; Chandra y col., 2018; Zheng, 2016).

Por otra parte, tal como se esperaba en concordancia con estudios previos realizados (Mehta y Ashish, 2019; Jiang y col., 2019; Mejdí y col., 2019), los análisis de rayos X corroboraron la naturaleza amorfa de ambos residuos, MAN y MEC y, pese a que la difracción de vaterita (CaCO_3), hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) y natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) originó señales de reducida intensidad, la presencia de estas fases cristalinas se atribuyó a cierta carbonatación de la muestra durante su almacenamiento y manipulación. De acuerdo con Mohammed (2017), el hecho de que la suma de SiO_2 y Al_2O_3 exceda el 70% (80.9% y 77.3% para el residuo MAN y MEC, respectivamente), junto a la presencia poco significativa de fases cristalinas en ambos residuos, son buenos indicadores de posible actividad puzolánica.

5.3.2. Tiempo de fraguado de las pastas VLF/CP

Todas las pastas cumplieron con las especificaciones establecidas por la norma UNE EN 197-1: 2011, al presentar un tiempo de inicio de fraguado (IST, *initial setting time*) superior a 60 min. El IST de la pasta control (165 min) se acortó ligeramente con la sustitución parcial de CP por el residuo MAN, y se prolongó progresivamente con la adición del vidrio procesado mecánicamente (hasta 200 min). El FST generalmente aumentó con la sustitución parcial de CP por ambos tipos de residuos, MAN o MEC: desde los 210 min registrados para la pasta control, hasta un tiempo máximo de 270 min obtenido para la pasta MEC50. El tiempo durante el cual las pastas permanecieron en estado plástico generalmente aumentó en las mezclas VLF/CP y, pese a que la variación fue poco significativa al incorporar hasta un 25% en peso del residuo MAN (hasta 55 min en estado plástico, en comparación con los 45 min registrados en la pasta control), este tiempo se prolongó progresivamente con mayores contenidos de residuo MAN (hasta 80 min con 50%) o en las pastas preparadas con el vidrio MEC (70-75 min, independientemente del contenido en este tipo de vidrio).

Los resultados obtenidos con hasta un 25% en peso del vidrio MAN fueron similares a los previamente publicados por Kamali y Ghahremaninezhad (2015) quienes, tras sustituir hasta un 20% de CP en hormigón con dos tipos de polvo de vidrio diferentes (derivados de residuos de fibra de vidrio y vidrio reciclado) no observaron variaciones significativas en el IST y únicamente detectaron una pequeña modificación del FST. Los tiempos de fraguado registrados con mayores contenidos del residuo MAN o con los residuos de vidrio MEC resultaron más similares a los previamente publicados por Patel y col. (2019) o Elaqra y Rustom (2018), quienes observaron un ligero retraso en la hidratación del CP al sustituirlo por hasta un 20% y 30% de polvo de vidrio, respectivamente. Tal como sugirió Patel y col. (2019), este retraso podría explicarse por el efecto de dilución, pues las reacciones puzolánicas no ocurren en tiempos de curado tan cortos.

5.3.3. Resistencia a la compresión de los morteros VLF/CP

La resistencia a la compresión obtenida para un determinado porcentaje de sustitución de CP y edad de curado resultó similar para ambos residuos de VLF, independientemente del tipo de vidrio utilizado, MAN o MEC. Pese a que hasta 28 días de curado la resistencia de los morteros puzolánicos resultó significativamente inferior a la presentada por el mortero control, las diferencias disminuyeron con la edad de curado, de forma que la resistencia de los morteros preparados con hasta un 35% de VLF resultó similar o incluso superior a la presentada por el mortero control tras 90 días de curado. Los resultados obtenidos a edades de curado medio-largas sugieren que los residuos VLF analizados presentan una reactividad comparable a la de otros materiales puzolánicos ampliamente analizados, como las cenizas volantes (UNE EN 450-1, 2013). Ambos tipos de residuos de vidrio, MAN y MEC, contribuyeron de forma similar a la resistencia de los morteros desarrollados y, pese a que la ganancia de resistencia (GR o SG, *strength gain*,%) fue negativa a 3 y 7 días de curado, esta tendencia revirtió después de aproximadamente 20 días. Así, después de 28 días de curado ambos residuos, MAN y MEC, contribuyeron positivamente al desarrollo de resistencia a compresión, lo que resultó más significativo tras tiempos de curado largos o con mayores porcentajes de sustitución de CP. Esta evolución generó que los morteros preparados con hasta un 35% en peso de residuos VLF cumplieran con las especificaciones establecidas para cenizas volantes (UNE EN 450-1, 2013), al presentar valores IAR superiores al 75% y 85% tras 28 y 90 días de curado, respectivamente. Tras 90 días de curado, estos valores oscilaron entre un 100-110% en los morteros mezclados con 25% de residuos VLF y los resultados todavía mejoraron

ligeramente para tiempos mayores (hasta 365 días). Estos resultados se consideran muy satisfactorios, pues implican que morteros con 65% en peso de CP registraron una reducción de resistencia de máximo el 10% tras 90 días de curado, o del 3% después de 1 año.

La correlación lineal establecida entre los parámetros resistentes (resistencia, IAR y GR) y el logaritmo natural de la edad de curado permitió obtener, en general, un coeficiente de correlación R^2 elevado, igual o superior a 0.97. Los valores obtenidos para las constantes a (pendiente de la recta) y b (intersección con el eje Y) resultaron similares, independientemente del proceso de obtención del residuo de vidrio (MAN o MEC), lo que corrobora la inexistencia de diferencias significativas entre ambos tipos de residuos desde el punto de vista del desarrollo de resistencia.

La disminución del valor de la constante ' b ' con el contenido de residuo VLF estuvo en consonancia con la reducida actividad puzolánica observada a edades cortas de curado, cuando la cantidad de portlandita liberada por la hidratación del CP (disponible para la reacción puzolánica) todavía es reducida. Por tanto, a edades cortas de curado el efecto de dilución prevalece sobre la reacción puzolánica. En cuanto a la pendiente de las líneas de correlación, pese a que apenas varió con el contenido o tipo de residuos de vidrio (todos los valores obtenidos en morteros VLF/CP oscilaron entre 7.43 y 8.82), los valores obtenidos fueron considerablemente superiores al registrado para la muestra control (4.66), lo que denota un mayor incremento de la resistencia con el tiempo de curado en los morteros puzolánicos. En contraposición con la pendiente observada en el ajuste de la resistencia a la compresión, la pendiente ' a ' obtenida en los ajustes del IAR y de la GR sí aumentó progresivamente con el contenido en residuos de vidrio, lo que indica que la contribución de esta puzolana a la resistencia del sistema aumenta con la cantidad de residuos y con el tiempo de curado.

Los resultados obtenidos están en línea con las revisiones previas realizadas por Chandra y col. (2018) y Jiang y col. (2019), quienes concluyeron que, pese a que aumentar el contenido en residuos de vidrio generalmente reduce la resistencia a edades cortas de curado, las propiedades mecánicas mejoran con el tiempo de curado. Kamali y Ghahremaninezhad (2015) también observaron como las diferencias entre la resistencia presentada por el mortero control y los preparados con un 20% en peso de vidrio se reducían con el tiempo de curado de forma que, tras 28 días, los morteros puzolánicos mostraron valores de resistencia incluso superiores a los de la muestra de referencia. Los resultados presentados en el cuarto capítulo de la presente tesis doctoral son también semejantes a los previamente publicados por Bigozzi y col. (2015) quien, tras analizar la influencia de sustituir un 25% de CP por cuatro tipos distintos de residuos de vidrio (tipo sodio-calcio y procedente de cosas del hogar, tubos catódicos, y lámparas fluorescentes) observaron que, hasta 60 días de curado a 20 °C, los morteros mezcla presentaron una resistencia generalmente inferior al mortero control. Patel y col. (2019) también observaron como la resistencia de morteros preparados con un 20% de polvo de vidrio resultó próxima a la de la muestra control tras 90 días de curado, obteniendo valores de resistencia relativa (IAR) entre un 76–100% en muestras curadas entre 7 y 90 días. Khmiri y col. (2013), quienes evaluaron la actividad puzolánica de residuos de vidrio con diferentes grados de finura, también obtuvieron resultados similares, con valores IAR entre un 82–102% en morteros preparados con un 20% de vidrio (curados entre 7 y 90 días). En definitiva, tal como concluyeron Mohajerani y col. (2017) en su revisión, a pesar de que la resistencia depende enormemente del tipo de vidrio y de su finura, los hormigones o morteros que contienen residuos de vidrio como adiciones puzolánicas generalmente cumplen con los requisitos normativos establecidos para otros materiales puzolánicos

como las cenizas volantes (ASTM C618, UNE-EN 450–1, o equivalentes), en los que se establece una resistencia relativa (IAR) mínima del 75% tras 28 días de curado o del 85% a 90 días.

5.3.4. Análisis termogravimétricos

En línea con la resistencia a compresión obtenida, los resultados termogravimétricos resultaron similares para un porcentaje dado de sustitución de CP y edad de curado, independientemente del tipo de residuo de vidrio utilizado (MAN o MEC). Para una edad de curado determinada la pérdida total disminuyó al aumentar el contenido del residuo VLF, lo que denotó una menor cantidad de fases hidratadas. Las temperaturas a las que aparecieron las bandas atribuidas a la deshidratación de la etringita e hidratos de silicato de calcio (CSH, 100-120 °C) y a la deshidratación del aluminato de calcio y aluminosilicatos de calcio hidratados (CAH y CASH respectivamente, 170 °C) (Mas y col., 2016; Payá y col., 2003) resultaron ligeramente inferiores respecto a las indicadas por Mas y col. (2016) y Payá y col. (2003) para las correspondientes bandas registradas en sus estudios. Ello se atribuyó a la perforación manual de las tapas realizada en nuestro estudio, que modifica la atmósfera generada en el interior de la cápsula y reduce la precisión de los resultados obtenidos. La intensificación de estas bandas con el tiempo de curado corroboró la formación de hidratos que aportaron resistencia al conglomerante. Tal como se esperaba, la intensidad de las señales detectadas entre 470-480 °C, atribuidas a la deshidroxilación de la portlandita (Mas y col., 2016; Payá y col., 2003), disminuyó con cantidades crecientes de residuos VLF. Como explican Chandra y col. (2018) en su revisión, a edades cortas de curado el menor contenido de Ca(OH)_2 en las pastas puzolánicas se debe al efecto de dilución del CP, mientras que a edades mayores la reducción en la intensidad de estas señales deriva de la actividad puzolánica de los residuos VLF, que reaccionan con el Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación del CP para formar nuevos compuestos con propiedades cementantes. Este mismo comportamiento originó que el porcentaje de cal fijada atribuido a reacciones puzolánicas resultase negativo en las pastas curadas hasta 28 días, lo que corroboró la presencia de mayores cantidades de Ca(OH)_2 respecto a las teóricamente esperadas en una muestra preparada con la misma cantidad de CP que la pasta VLF/CP, pero sin la presencia de adiciones puzolánicas. Tal como explicaron previamente Cyr y col. (2005) y Payá y col. (2003), los valores negativos de cal fijada observados a edades cortas de curado se deben a la prevalencia del efecto partícula sobre la reacción puzolánica, proporcionando las partículas de VLF sitios de nucleación adicionales que facilitan la hidratación del CP. Mientras que las pastas curadas a 7 días presentaron valores más negativos con mayor contenido en residuo, en las curadas a 28 días estos valores fueron próximos a cero, o resultaron incluso positivos con cantidades crecientes de VLF lo que, en línea con la resistencia a compresión obtenida, corrobora la reducida actividad puzolánica observada a edades cortas de curado (7 días, cuando la hidratación del CP todavía no ha liberado cantidades significativas de portlandita). A partir de 28 días de curado la cal fijada aumentó con el contenido en residuos VLF, lo que corroboró como las reacciones puzolánicas empezaron a ser significativas a partir de esta edad. Los resultados termogravimétricos obtenidos están en línea con la revisión previamente realizada por Mohajerani y col. (2017) y Chandra y col. (2018), quienes observaron que sustituir CP con residuos de vidrio mejoró la hidratación temprana del cemento, y que la cantidad relativamente elevada de álcalis generalmente existente en los residuos de vidrio también mejoró la formación temprana de gel conglomerante. Mehta y Ashish (2019) y Kamali y Ghahremaninezhad (2015) también observaron en sus estudios una mejor hidratación del CP a tiempos cortos en cementos obtenidos al mezclar residuos de vidrio y CP, así como una mejora del comportamiento puzolánico de estos residuos tras 28 días de curado.

5.3.5. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las pastas preparadas con los residuos de VLF MAN y MEC no mostraron diferencias significativas, registrándose cualitativamente los mismos picos de difracción, con una mayor desviación de la línea de base, junto con una mayor dificultad en la identificación de picos cristalinos (mayor ruido), al aumentar el contenido en VLF. En línea con los resultados termogravimétricos y la evolución de la resistencia a compresión, la intensidad de los picos atribuidos a la portlandita (Ca(OH)_2) generalmente aumentó con la cantidad de vidrio en las pastas curadas hasta 28 días. Ello corrobora que la menor cantidad de CP en las pastas mezcladas se compensa con el efecto partícula ejercido por el residuo de VLF, cuyas partículas proporcionan nuevos sitios de nucleación que facilitan la hidratación del cemento. La inversión de esta tendencia tras 90 días de curado (menor intensidad de los picos de Ca(OH)_2 con el contenido en VLF) corroboró la actividad puzolánica de los residuos MAN y MEC utilizados, pues denota el consumo parcial de la portlandita liberada durante la hidratación del CP. Se identificaron además pequeñas cantidades de etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) y larnita ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), siendo ésta última indicativa de la presencia de CP sin reaccionar en el sistema.

La intensidad de las señales atribuidas a la calcita (CaCO_3) disminuyó con la adición de VLF en las pastas curadas durante 7 días, lo que fue explicado por el efecto dilución, pues estas señales se atribuyen principalmente a la presencia de caliza en el propio CP. Por el contrario, tras 28 días de curado la intensidad de estos picos y los asignados al carboaluminato $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ aumentó con la cantidad de VLF, lo que denota una mayor carbonatación. Chandra y col. (2018) también observaron en su revisión bibliográfica como la profundidad de carbonatación aumentaba al utilizar cantidades crecientes de diferentes tipos de vidrio como adición puzolánica. En línea con el estudio previo realizado por Schwarz y Neithalath (2008), quienes observaron que el polvo de vidrio utilizado como puzolana únicamente libera una fracción muy pequeña de iones de sodio, las señales originadas por el carbonato de sodio natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sólo fueron identificadas en las pastas preparadas con 50% en peso de residuos VLF, a partir de 28 días de curado. Tras 365 días de curado todas las pastas presentaron picos atribuidos a portlandita, etringita, calcita y el carboaluminato $\text{Ca}_8\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{CO}_2\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, mientras que el monosulfoaluminato $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, originado por la descomposición de etringita, se identificó únicamente en la pasta control. Las bandas originadas entre 28-30 grados 2θ , vinculadas según Mejdí y col. (2019) a la formación de geles CSH (tobermorita), fueron relativamente anchas y se desplazaron hacia ángulos mayores en las pastas puzolánicas VLF/CP. Tal como indican los autores (Mejdí y col., 2019) este desplazamiento de las señales denota una mayor cristalinidad del gel CSH y, dado que ésta aumenta al reducir el ratio Ca/Si y aumentar la relación Na/Si, ello indica que podrían haberse formado geles C(N)SH relativamente cristalinos localmente, en función de la proximidad de las partículas de vidrio y la consecuente relación entre partículas de vidrio y portlandita.

En relación con el mercurio, no se distinguieron señales atribuidas a sales solubles de metales pesados en ninguno de los espectros analizados. Ello sugiere que este metal pesado fue estabilizado de forma eficaz por el conglomerante, pues autores como Bignozzi y col. (2015) propusieron el intercambio iónico entre el calcio proporcionado por la matriz cementante y los metales pesados presentes como sales solubles como mecanismo que evita la lixiviación. Con el fin de asegurar la ausencia de lixiviados de mercurio al final de la vida útil de los cementos VLF/CP desarrollados, se han realizado pruebas de lixiviación de los diferentes preparados de mortero endurecido, que confirman los resultados anteriores.

5.3.6. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de la pasta control y las desarrolladas con 25% y 50% de residuos VLF mostraron como todas las pastas presentaban similar compacidad, independientemente del porcentaje de sustitución de CP. En línea con los análisis termogravimétricos y de rayos X, el principal producto de hidratación observado fue un gel amorfo CSH, entre el que se encontraron partículas de VLF sin reaccionar, placas hexagonales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y agujas de etringita.

5.4. Referencias

- Alves, A.V., Vieira, T.F., De-Brito, J., Correia, J.R., 2014. Mechanical properties of structural concrete with fine recycled ceramic aggregates. *Construction and Building Materials*. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.037
- Ay, N., Ünal, M., 2000. The use of waste ceramic tile in cement production. *Cement and Concrete Research*. [doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00202-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00202-7)
- Bernasconi, A., Diella, V., Pagani, A., Pavese, A., Francescon, F., Young, K., Stuart, J., Tunnicliffe, L., 2011. The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (8), 1353-1360. doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.006
- Bezerra-Cabral, A.E., Schalch, V., Coitinho-Dal-Molin, D.C., Duarte-Ribeiro, J.L., 2010. Mechanical properties modeling of recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials*. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.011
- BIA, 2006. The Brick industry association, Technical notes on brick construction. Manufacturing of brick. December 2006. Available online: www.gobrick.com/portals/25/docs/technical%20notes/tn9.pdf (consultado 7 junio 2018).
- Bignozzi, M.C., Sacconi, A., Barbieri, L., Lancellotti, I., 2015. Glass waste as supplementary cementing materials: The effects of glass chemical composition. *Cement and Concrete Composites*. 55, 45–52. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.020 .
- Brito, J., Pereira, A.S., Correia, J.R., 2005. Mechanical behavior of non-structural concrete made with recycled ceramic aggregates. *Cement and Concrete Composites*. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.07.005
- Cachim, P.B., 2009. Mechanical properties of brick aggregate concrete. *Construction and Building Materials*. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.023
- CEDEX, 2014. Center for Studies and Experimentation of Public Works-Ministerio de Fomento. Gobierno de España.: Catálogo de residuos. Ficha residuos de construcción y demolición: 1–50 [online]. <https://www.cedex.es/NR/rdonlyres/OAF8BEF6-2BE2-4456-AE0C-7181B3A2975B/119974/RESIDUOSDECONSTRUCCIONYDEMOLICION1.pdf> (Consultado marzo 2017)
- Código Estructural 2021. Real Decreto 470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural. www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2021-13681
- Debieb, F., Kenai, S., 2008. The use of coarse and fine crushed bricks as aggregate in concrete. *Construction and Building Materials*. 22, Issue 5, May 2008, Pages 886-893 doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.12.013

- EHE-08, 2008. Ministerio de Fomento. EHE-08. Instrucción del hormigón Estructural (Spanish Structural Concrete Code). Madrid, Spain.
www.mitma.gob.es/recursos_mfom/1820100.pdf
- Elaqra, H., Rustom, R., 2018. Effect of using glass powder as cement replacement on rheological and mechanical properties of cement paste, *Construction and Building Materials*. 179, 326–335. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.263
- Etxeberria, M., Vegas, I., 2015. Effect of fine ceramic recycled aggregate (RA) and mixed fine RA on hardened properties of concrete. *Magazine of Concrete Research*. [doi: 10.1680/macr.14.00208](https://doi.org/10.1680/macr.14.00208).
- Evangelista, L., de-Brito, J., 2007. Mechanical behavior of concrete made with fine recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 29, Issue 5, mayo 2007, Pages 397-401. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.004
- Filho, R.D.T., Gonçalves, J.P., Americano, B.B., Fairbairn, E.M.R., 2007. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil, *Cement and Concrete Research*. 37 (9), 1357-1365.
doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.005
- Guerra, I., Vivar, I., Llamas, B., Juan, A., Moran, J., 2009. Eco-efficient concretes: The effects of using recycled ceramic material from sanitary installations on the mechanical properties of concrete. *Waste Management*. 29, Issue 2, febrero 2009, 643-646.
doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.018
- Hakan, E., 2016. Utilisation of crushed floor and wall tile wastes as aggregate in concrete production. *Journal of Cleaner Production*. 112, Part 1, 20 enero 2016, 742-752.
doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.003
- Halicka, A., Ogrodnik, P., Zegardlo, B., 2013. Using ceramic sanitary ware waste as concrete aggregate. *Construction and Building Materials*. 48, noviembre 2013, 295-305.
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.063
- Jiang, Y., Ling, T.C., Mo, K.H., Shi, C., 2019. A critical review of waste glass powder – Multiple roles of utilization in cement-based materials and construction products, *Journal of Environmental Management*. 242, 15 julio 2019, 440-449.
doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.098
- Kamali, M., Ghahremaninezhad, A., 2015. Effect of glass powders on the mechanical and durability properties of cementitious materials, *Construction and Building Materials*. 98, 15, 407–416. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.010
- Khmiri, A., Chaabouni, M., Samet, B., 2013. Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars, *Construction and Building Materials*. 44, 74–80. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.040
- Kiskun, N., Joshi, H., Ansari M., Panda S. K., Sanket N., Sekhar C. D., 2017. A critical review and assessment for usage of recycled aggregate as sustainable construction material. *Construction and Building Materials*. Vol. 131, 30 enero 2017, 721-740.
doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.029
- Koenders E.A.B., Pepe M., Martinelli E., 2014. Compressive strength and hydration processes of concrete with recycled aggregates. *Cement and Concrete Research*. Vol. 56, febrero 2014, 203-212. doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.012

- Lavat, A.E., Trezza, M. A., Poggi, M., 2009. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture, *Waste Management*. Vol. 29, Issue 5, mayo 2009, 1666-1674. doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.019
- López, V., Llamas, B., Juan, A., Morán, J.M., Guerra, I., 2007. Eco-efficient Concretes: Impact of the Use of White Ceramic Powder on the Mechanical Properties of Concrete. *Biosystems Engineering*. Vol. Issue 4, abril 2007, 559-564 doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.01.004
- Malešev, M., Radonjanin, V., Marinković, S., 2010. Recycled concrete as aggregate for structural concrete production. *Sustainability* 2010, 2(5), 1204-1225. doi.org/10.3390/su2051204
- Mas, M.A., Monzó, J., Payá, J., Reig, L., Borrachero, M.V., 2016. Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement, *Advances in Cement Research*. Vol. 28 Issue 4, abril, 2016, pp. 221-232 doi.org/10.1680/jadcr.15.00021
- Medina, C., Juan, A., Sánchez-de-Rojas, M.I., Morán, J.M., Guerra, M.I., 2011. Characterization of concrete made with recycled aggregate from ceramic sanitary ware. *Materiales de construcción*. Vol. 61 nº 304 (2011). doi.org/10.3989/mc.2011.59710
- Medina, C., Banfill, P.F.G., De Rojas, M.I.S., Frías, M., 2013. Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste. *Construction and Building Materials*. Vol. 40, marzo 2013, 822-831 doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.112
- Medina, C., Zhu, W., Howind, T., Sánchez-de-Rojas, M.I., Frías, M., 2014. Influence of mixed recycled aggregate on the physical – mechanical properties of recycled concrete. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 68, 1 abril 2014, 216-225. doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.002
- Medina, C., Sánchez-de-Rojas, M.I., Thomas, C., Polanco, J.A., Frías, M., 2016. Durability of recycled concrete made with recycled ceramic sanitary ware aggregate. Inter-indicator relationships. *Construction and Building Materials*. Vol. 105, 15 febrero 2016, 480-486. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.176
- Mehta, A., Ashish, D.K., 2019. Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review, *Journal of Building Engineering*. Vol. 29, mayo 2020, 100888. doi.org/10.1016/j.jobe.2019.100888
- Mejdi, M., Wilson, W., Saillio, M., Chaussadent, T., Divet, L., Tagnit-Hamou, A., 2019. Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the role of portlandite in the formation of sodium-rich C-S-H. *Cement and Concrete Research*. Vol. 123, septiembre 2019, 105790 doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105790
- Mirzahosseini, M., Riding, K.A., 2015. Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM). *Cement and Concrete Composites*. Vol. 56, febrero 2015, 95-105. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.004
- Mohajerani, A., Vajna, J., Cheung, T.H.H., Kurmus, H., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S., 2017. Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review, *Construction and Building Materials*. Vol. 156, 15 diciembre 2017, 443-467. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.005

- Mohammed, S., 2017. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. *Construction and Building Materials*. Vol. 140, 1 junio 2017, 10-19. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078
- Naciri, A., Hamina, M.C., 2009. Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar. *Waste Management*. Vol. 29, Issue 8, agosto 2009, 2378-2384. doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.026
- Pacheco-Torgal, F., Jalali, S., 2010. Reusing ceramic wastes in concrete. *Construction and Building Materials*. Vol. 24, Issue 5, mayo 2010, 832-838. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.023
- Patel, D., Tiwari, R.P., Shrivastava, R., Yadav, R.K., 2019. Effective utilization of waste glass powder as the substitution of cement in making paste and mortar. *Construction and Building Materials*. Vol. 199, 28 febrero 2019, 406-415. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.017
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Velázquez, S., 2003. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*. Vol. 33, Issue 4, abril 2003, 603-609. [doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01026-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01026-8)
- Pereira de Oliveira, L.A., Castro-Gomes, J.P., Santos, P.M.S., 2012. The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Construction and Building Materials*. Vol. 31, junio 2012, 197-203. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110
- Pitarch, A. M., Reig, L., Tomás, A. E., López, F. J., 2019. Effect of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware recycled aggregates on structural concrete properties, *Waste Biomass Valorization*. 10, 1779-1793. doi.org/10.1007/s12649-017-0154-0
- Puertas, F., Barba, A., Gazulla, M. F., Gómez, M. P., Palacios, M., Martínez-Ramírez, S., 2006. Ceramic wastes as raw materials in portland cement clinker fabrication: characterization and alkaline activation, *Materiales de Construcción*. Vol. 56, 281, 73-84. doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i281.94
- 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 and Concrete Composites*. Vol. 30, Issue 9, octubre 2008, 798-805 doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003
- Puertas, F., García-Díaz, I., Palacios, M., Gazulla, M.F., Gómez, M.P., Orduña, M., 2010. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 32, Issue 3, marzo 2010, 175-186. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011
- Reig, L., Tashima, M.M., Borrachero, M.V., Monzó, J., Cheeseman, C.R., Payá, J., 2013. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials*. Vol. 43, junio 2013, 98-106. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031
- Reig, L., Soriano, L., Tashima, M. M., Borrachero, M. V., Monzó, J., Payá, J., 2018. Influence of calcium additions on the compressive strength and microstructure of alkali-activated ceramic sanitary-ware. *Journal of the American Ceramic Society*. 101 (7), 3094-3104. doi.org/10.1111/jace.15436

- Schwarz, N., Neithalath, N., 2008. Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration. *Cement and Concrete Research*. Vol. 38, Issue 4, abril 2008, 429-436.
doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.001
- Shi, C., Wu, Y., Riefler, C., Wang, H., 2005. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. *Cement and Concrete Research*. Vol. 35, Issue 5, mayo 2005, 987-993.
doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.015
- Tavakoli, D., Heidari, A., Karimian, M., 2013. Properties of concretes produced with waste ceramic tile aggregate. *Asian Journal of Civil Engineering* 14(3):369-382dpo.
- Torkittikul, P., Chaipanich, A., 2010. Utilization of ceramic waste as fine aggregate within Portland cement and fly ash concretes. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 32, Issue 6, julio 2010, 440-449. doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.02.004
- UNE EN 450-1:2013: Fly ash for concrete. Part 1: Definition, specifications and conformity criteria.
- Wild, S., Khatib, J.M., O'Farrell, M., 1997. Sulphate resistance of mortar, containing ground brick clay calcined at different temperatures. *Cement and Concrete Research*. Vol. 27, Issue 5, mayo 1997, 697-709. [doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00059-8)
- Xiao, J., Lu, D., Ying, J., 2013. Durability of Recycled Aggregate Concrete: An Overview. *Journal of Advanced Concrete Technology* 11(12):347-359.
doi.org/10.3151/jact.11.347
- Yao, Z., Ling, T.C., Sarker, P.K., Su, W., Liu, J., Wu, W., Tang, J., 2018. Recycling difficult-to-treat e-waste cathode-ray-tube glass as construction and building materials: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 81, Part 1, enero 2018, 595-604 . doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.027
- Zanelli, C., Raimondo, M., Guarini, G., Dondi, M., 2011. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 357, Issues 16–17, agosto 2011, 3251-3260.
doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020
- Zheng, K., 2016. Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali e silica reaction. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 67, marzo 2016, 30-38.
doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.008

2.4. Conclusions

Tile ceramic waste (TCW), red clay bricks (RCB) and ceramic sanitary ware (CSW) were characterised and used as recycled aggregates for structural concrete production. The conclusions

3.4. Conclusions

This research assessed the influence of RCB, TCW and CSW ceramic waste materials as pozzolanic admixtures in PC-blended systems. According to the obtained results, the following

4.4. Conclusions

This research assessed the pozzolanic activity of SFLG waste, and drew the following

A green square containing the white number 6, positioned on the right side of the page.

Conclusiones

En la presente tesis doctoral se ha investigado la posibilidad de reutilizar y valorizar residuos de tres tipos distintos de residuos de cerámica cocida diferentes, (ladrillos de pasta roja, baldosas cerámicas y cerámica sanitaria), y de vidrio procedente de lámparas de mercurio. Concretamente, se ha evaluado la adecuación de los residuos cerámicos como sustituto parcial de árido natural en la producción de hormigón estructural (primera publicación), y como adición puzolánica en sustitución de cemento portland (segunda publicación). Se investigó además (tercera publicación) la viabilidad de utilizar dos tipos distintos de residuos de vidrio procedente de lámparas de mercurio (procesados de forma manual y mecánica) como puzolana, en morteros con cemento portland. Los resultados obtenidos abren alternativas de gran interés, tanto para la reutilización y valorización de residuos cerámicos, como para este residuo de vidrio que, por sus características, debe ser gestionado de forma controlada. Por todo ello, la presente tesis doctoral pretende ser un punto de partida para investigaciones futuras en este ámbito de estudio, con el fin último de lograr una transferencia de conocimiento a la industria que derive en aplicaciones reales de los residuos propuestos.

Así mismo, esta investigación pretende ser una contribución para la evolución de la normativa de residuos y de hormigón para posibilitar la reutilización de áridos reciclados.

Se presentan a continuación las principales conclusiones de la investigación desarrollada, seguidas por el análisis del cumplimiento de los objetivos inicialmente propuestos y una reflexión sobre los avances sobre el conocimiento actual que la investigación llevada a cabo implica y sobre sus limitaciones. Finalmente, se proponen futuras líneas de investigación a desarrollar.

6.1. Principales resultados obtenidos

En el segundo capítulo, correspondiente con el artículo Pitarch y col. (2019), se reutilizaron residuos de baldosas cerámicas (TCW), de ladrillos de pasta roja (RCB) y de cerámica sanitaria (CSW) como áridos reciclados en la producción de hormigón estructural. Los resultados obtenidos permitieron concluir que:

- Los áridos reciclados TCW, RCB y CSW presentaron densidades inferiores en comparación con los de naturaleza caliza, y una absorción de agua muy variada, que osciló entre 0.69% y 18.31%, en función del tipo de residuo y su tamaño de partícula.
- Los áridos calizos y el reciclado TCW presentaron una cantidad semejante de partículas regulares (SI, *shape index*, de 9), mientras que el RCB y la grava CSW registraron cantidades significativamente mayores de partículas no cúbicas (SI de 25 y 29, respectivamente).
- La resistencia a compresión de los hormigones reciclados TCW y CSW fue semejante o ligeramente superior a la presentada por el hormigón tradicional elaborado con áridos calizos.
- Los hormigones con árido reciclado RCB curados durante 7 días presentaron la menor resistencia relativa, con una reducción de hasta el 18.4% para un 30% de residuo. Sin embargo, estos hormigones mostraron la mayor ganancia de resistencia con el tiempo, de forma que la resistencia relativa sólo se redujo entre un 9-11% tras 28 días de endurecimiento. Esto se atribuyó a la porosidad y actividad puzolánica de estos áridos reciclados.

En el capítulo 3 se presenta el artículo Pitarch y col. (2021a), en el que se evaluó el comportamiento de los residuos cerámicos RCB, TCW y CSW como adiciones puzolánicas en sustitución parcial de cemento portland en la elaboración de pastas y morteros. De este estudio derivaron las siguientes conclusiones:

- La consistencia de las pastas aumentó significativamente (menor trabajabilidad) con el contenido de RCB, apenas varió al utilizar TCW y disminuyó ligeramente con el contenido en CSW. Esta variación se atribuyó principalmente a la mayor absorción de agua de los residuos de ladrillos cerámicos RCB.
- Reemplazar CP con estos residuos cerámicos prolongó ligeramente el tiempo inicial de fraguado de las pastas ensayadas (hasta 20 minutos adicionales). El tiempo final de fraguado se redujo al utilizar RCB o TCW como puzolana (hasta 15 min inferior que la pasta control), y aumentó progresivamente con el contenido de CSW (hasta 35 min adicionales).
- No se encontraron diferencias significativas entre las propiedades mecánicas de los morteros desarrollados con RCB, TCW o CSW. Los morteros puzolánicos preparados con hasta un 25% de TCW y CSW cumplieron con las especificaciones establecidas para otros materiales puzolánicos como las cenizas volantes, y presentaron valores IAR superiores al 75% y 85% tras 28 y 90 días de endurecimiento, respectivamente. El residuo RCB contribuyó en cierto modo a la resistencia a la compresión desarrollada a corto plazo, y proporcionó estos valores IAR con una sustitución de hasta un 35% de CP.
- Todos los residuos cerámicos utilizados mejoraron su contribución a la resistencia con el tiempo, de forma que, tras 365 días de endurecimiento, todos los morteros con igual porcentaje de sustitución presentaron una resistencia a compresión similar (superior a 50 MPa con un 35% de RCB, TCW o CSW, próxima a los 56 MPa registrados para el mortero control).
- Tanto la energía incorporada como las emisiones de CO₂ se redujeron al aumentar el porcentaje de sustitución de CP por los residuos cerámicos utilizados de forma que, tras 365 días de curado, las emisiones de CO₂ por tonelada de cemento y MPa disminuyeron entre un 15.1% y un 16.9% (en comparación con un CEM I 42.5 R) al sustituir un 25% en peso de CP por RCB, TCW o CSW.

En la investigación presentada en el cuarto capítulo de la presente tesis doctoral, Pitarch y col. (2021b) evaluaron la actividad puzolánica de residuos de vidrio procedente de lámparas de mercurio (VLF), y obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El tiempo inicial de fraguado apenas varió al sustituir parcialmente CP por los residuos de vidrio tratados manualmente, y aumentó progresivamente con cantidades crecientes del VLF procesado de forma mecánica (hasta 35 min superior en comparación con la pasta control). El tiempo final de fraguado generalmente aumentó con ambos tipos de residuos VLF; MAN y MEC (hasta 60 min mayor en la pasta MEC50), lo que prolongó la duración del estado plástico de los cementos puzolánicos.
- Los morteros desarrollados con 35% en peso de residuos VLF, tanto MAN como MEC, cumplieron con los requisitos resistentes establecidos para otros materiales puzolánicos ampliamente utilizados como las cenizas volantes, pues proporcionaron índices de actividad resistente superiores al 75% y al 85% tras 28 y 90 días de curado, respectivamente.

- Pese a que hasta 28 días de curado los morteros mixtos VLF/CP proporcionaron valores de resistencia a compresión inferiores a los presentados por la muestra control; tras 90 días la resistencia de los morteros desarrollados con hasta un 35% en peso de residuos VLF (tanto MAN como MEC) fue similar o incluso superior a la registrada para la muestra 100% CP.
- El análisis microestructural confirmó la actividad puzolánica de los residuos VLF, independientemente del proceso de recuperación utilizado (manual o mecánico), pues no se observaron diferencias significativas entre ambos tipos de residuos. Estos estudios TG, DRX y MEBEC corroboraron que la actividad puzolánica resultó más significativa a edades de curado medio-largas, dando valores positivos de cal fijada a partir de 28 días.
- La DRX junto con los ensayos de lixiviación han mostrado la posible estabilización de los metales pesados presentes en el VLF al combinarse con el CP, lo que más allá del beneficio ambiental para el cemento, puede permitir la utilización de un residuo peligroso, en la fabricación morteros y hormigones cuyos residuos no tendrían la consideración de peligrosos.

6.2. Cumplimiento de los objetivos de la investigación inicialmente propuestos

En la presente tesis doctoral se ha analizado la posibilidad de reutilizar residuos de vidrio procedente de lámparas de mercurio usadas, y tres tipos distintos de residuos cerámicos y como sustituto parcial de cemento portland. Asimismo, se ha investigado la posibilidad de utilizar áridos reciclados procedentes de estos residuos cerámicos como sustituto parcial de árido natural en la fabricación de hormigón estructural. Tal como se detalla a continuación, el cumplimiento de dicho objetivo general viene justificado por la consecución de los objetivos específicos inicialmente propuestos:

Objetivo 1: Analizar distintas tipologías de residuos cerámicos: cantidad de residuos generados, proceso de fabricación, volumen de residuos y problemática asociada.

Se ha recopilado información sobre materiales cerámicos comúnmente utilizados en construcción, su proceso de fabricación, volumen de producción y de residuos generados, lo que ha permitido seleccionar tres tipos de residuos cerámicos diferenciados, procedentes de: ladrillos huecos de pasta roja, baldosas cerámicas y cerámica sanitaria.

Objetivo 2: Estudiar las características de los residuos de vidrio procedente de lámparas fluorescentes compactas, cantidad de residuos generados y sus posibilidades de reciclado y valorización.

Se ha realizado un estudio sobre la producción de residuos de vidrio procedente de lámparas de mercurio, funcionamiento de estas lámparas, proceso de reciclado, tratamiento actual (generalmente de forma manual o mecánica), características de estos residuos y sus posibilidades de valorización como sustituto parcial de cemento portland. La visita a la planta de tratamiento de residuos de lámparas de mercurio de VAERSA ha permitido tomar muestras de vidrio procesadas de forma manual y mecánica, para su uso en la presente investigación.

Objetivo 3: Determinar las características exigibles para el uso de los residuos cerámicos como árido reciclado en la fabricación de hormigón.

Se ha realizado una revisión bibliográfica sobre el uso de residuos como árido reciclado en hormigón estructural, lo que ha permitido concretar las técnicas de caracterización a utilizar, como adecuar la distribución granulométrica de los áridos reciclados, propiedades

que deben reunir estos áridos, método de dosificación a utilizar y procedimiento de mezcla para preparar el hormigón reciclado.

Objetivo 4: Adquirir conocimientos suficientes sobre el uso de residuos industriales como material puzolánico en sustitución de cemento portland.

La revisión bibliográfica realizada ha permitido conocer características de residuos habitualmente utilizados como adición puzolánica, como adecuar el tamaño de las partículas con el fin de facilitar su reactividad, así como las técnicas de caracterización habitualmente utilizadas para determinar las propiedades de estos residuos y determinar su actividad puzolánica.

Objetivo 5: Adecuar los residuos cerámicos para su reutilización y valorización como árido reciclado.

Los residuos de ladrillos, baldosas cerámicas y cerámica sanitaria han sido rotos con martillo, triturados en machacadora de mandíbulas y tamizados, determinando así su distribución granulométrica y contenido de finos. Adicionalmente, se ha determinado la calidad de estos finos, densidad de las partículas, absorción de agua y resistencia a la fragmentación. Todos estos ensayos se han desarrollado siguiendo la normativa de referencia, en los laboratorios del grupo TECASOS.

Objetivo 6: Diseñar y desarrollar hormigón sustituyendo parcialmente árido natural por árido cerámico.

Se ha desarrollado un hormigón de referencia (control) tipo HA-30/P/20, a partir del cual se ha sustituido entre un 14 y 20% en peso de árido natural calizo por áridos reciclados procedentes de ladrillos de pasta roja, baldosas cerámicas y piezas de cerámica sanitaria. Con el fin de que la única variable del proceso fuese el tipo y contenido de árido reciclado, únicamente se ha variado el porcentaje de sustitución de grava y arena por los tres tipos de áridos reciclados utilizados, y se han mantenido constantes la cantidad de cemento (tipo CEM II/A-L 42.5R) y la relación agua/cemento efectiva. Para ello, se ha corregido la cantidad total de agua en función de la cantidad de árido reciclado y su absorción. Con el fin de mantener una trabajabilidad constante, el contenido en aditivo plastificante se ha variado ligeramente en función de las características y contenido en árido reciclado. Las probetas de hormigón desarrollado han sido curadas en condiciones de humedad y temperatura controladas, hasta una edad de 28 días.

Objetivo 7: Caracterizar y evaluar la idoneidad del hormigón desarrollado.

Para cada uno de los hormigones desarrollados se ha determinado, siguiendo la normativa de referencia, la variación de consistencia y densidad del hormigón fresco, así como la resistencia a compresión y densidad del hormigón curado durante 7 y 28 días. Los mejores resultados se han alcanzado con los áridos TCW, seguidos de CSW y RCB, aunque los hormigones preparados con estos últimos han presentado la mayor ganancia de resistencia con el tiempo de curado.

Objetivo 8: Adecuar los residuos cerámicos y de vidrio para su reutilización y valorización como material puzolánico.

Los residuos de ladrillo y cerámica sanitaria han sido rotos con martillo, y posteriormente triturados en machacadora de mandíbulas, mientras que los residuos de baldosas cerámicas y vidrio (suministrados en forma de partículas y trozos, respectivamente) han sido directamente triturados. Todos los residuos han sido tamizados tras su trituración, de forma que los de tamaño inferior a 2 mm han sido molidos en molino de bolas, y los de tamaño superior han sido triturados de nuevo. El tiempo de molienda ha

sido optimizado para cada material, con el fin de obtener un tamaño medio de partícula entorno a 20 μm , próximo al del cemento portland utilizado y similar entre todos los residuos.

Objetivo 9: Caracterizar físico-química y mineralógicamente los residuos cerámicos y de vidrio obtenidos.

La composición química y mineralógica de los residuos cerámicos y procedentes de lámparas fluorescentes compactas ha sido determinada mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX). Además, se han llevado a cabo análisis termogravimétricos (TG), por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEDEC) y de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), lo que ha permitido determinar la pérdida de masa, morfología de las partículas y características de los enlaces existentes en los residuos de partida. En los residuos de vidrio se han realizado además análisis de espectrometría de masas (ICP-MS) para determinar el contenido inicial en mercurio.

Objetivo 10: Preparar nuevos conglomerantes inorgánicos de bajas emisiones de CO_2 mediante la sustitución de cemento portland por diferentes porcentajes de los distintos residuos seleccionados.

Se han preparado pastas y morteros sustituyendo hasta un 50% en peso de cemento portland por cada tipo de residuo cerámico (RCB, TCW y CSW) y de vidrio (MAN y MEC). Todas las muestras han sido preparadas con cemento CEM I 42.5 y curadas en cámara con humedad y temperaturas controladas, hasta una edad de 365 días. Los morteros se han realizado siguiendo la norma UNE EN 196-1, con una proporción en peso 'conglomerante:arena:agua' de '1:3:0.5' y utilizando árido silíceo.

Objetivo 11: Evaluar la actividad puzolánica de los residuos cerámicos y de vidrio utilizados, analizando para ello la naturaleza de los hidratos formados, su evolución con el tiempo y su correlación con la evolución de las propiedades mecánicas.

Se ha determinado el tiempo de fraguado, densidad y resistencia mecánica de los nuevos conglomerantes inorgánicos desarrollados, y se ha correlacionado la evolución de la resistencia a compresión con la microestructura observada (termogravimetría, DRX, FTIR y MEBEC), en función del contenido y tipo de residuo utilizado como puzolana, hasta 365 días de curado.

Objetivo 12: Determinar la lixiviación del mercurio para distintos porcentajes de vidrio, distintos tiempos de curado y al final de su vida útil.

Se han investigado, según la norma UNE-EN 12457-4 y mediante espectrofotometría, la evolución de los lixiviados originados en morteros con adiciones puzolánicas de residuos VLF, en función del tipo de vidrio (MAN o MEC), porcentaje de sustitución de cemento portland y edad de curado (hasta 365 días). Estos ensayos han sido llevados a cabo en el laboratorio de residuos del grupo INGRES y en el Servicio Central de Instrumentación Científica, ambos de la UJI. Los resultados, a priori satisfactorios, están siendo analizados y formarán parte de una nueva comunicación en revista de alto impacto.

Objetivo 13: Realizar un análisis básico de sostenibilidad, basado en las emisiones de CO_2 y energía específica incorporadas en las diferentes alternativas de conglomerantes base cemento portland desarrollados

Se ha hecho un estudio básico de sostenibilidad determinando la energía y emisiones de CO_2 embebidas para los conglomerantes desarrollados con CP y los residuos cerámicos. Estos indicadores previos podrán completarse con un análisis de ciclo de vida de los

conglomerantes en los que se ha utilizado como puzolana los residuos de vidrio procedentes de lámparas de mercurio usadas.

6.3. Avances sobre el conocimiento actual que implica la investigación desarrollada

La consecución de los objetivos específicos anteriormente descritos permitirá aportar valor añadido a los residuos cerámicos y de vidrio analizados, reducir la cantidad de estos residuos que acaban en los vertederos y reducir los recursos naturales, energía y gases de efecto invernadero asociados a la fabricación de cemento portland. Por otro lado, en la reutilización de los residuos VLF como puzolana no se generan emisiones gaseosas de mercurio, ya que el proceso se basa en una inertización, en la que el mercurio contenido en el vidrio quedaría encapsulado en la matriz cementante. Con todo ello, la investigación desarrollada en la presente tesis doctoral implica los siguientes avances en el campo de conocimiento de materiales de construcción más sostenibles:

- Desarrollo de nuevos materiales conglomerantes inorgánicos de bajo CO₂, más sostenibles, mediante la incorporación de residuos de construcción cerámicos (RCB, TCW o CSW), y residuos de vidrio de lámparas fluorescentes (VLF) como sustituto parcial de cemento portland.
- Reducción del consumo de cemento portland, lo que implica un beneficio medioambiental, al reducir el consumo energético, de materias primas naturales y de los niveles de CO₂ asociados a su fabricación.
- Posibilidad de reutilizar y valorizar residuos cerámicos, como adición puzolánica o como árido reciclado. Ello contribuirá a minimizar la cantidad de residuos existentes en vertedero donde, pese a que se trata de residuos químicamente inertes, su acumulación y prolongado periodo de biodegradación generan un importante impacto visual.
- Contribución a una economía circular, en la que los residuos son reaprovechados y reintroducidos en el sistema productivo para desarrollar nuevos materiales de forma más sostenible y respetuosa con el medio ambiente.
- Las propuestas de reutilización de los residuos analizadas en la presente investigación, como sustituto parcial de cemento portland o como árido reciclado en la producción de hormigón, podrían ser una alternativa económica y medioambientalmente sostenible, especialmente adecuada en construcciones de bajo coste.
- Mayor conocimiento sobre la actividad puzolánica de distintas tipologías de residuos cerámicos y comparativa de la microestructura y propiedades desarrolladas bajo las mismas condiciones de ensayo. Ello abre la posibilidad de reutilizar el residuo cerámico más próximo de entre los analizados (a una cementera, una planta de prefabricados de hormigón...), lo que contribuiría a reducir las emisiones por transporte.
- Reutilizar vidrio residual procedente de LFC como puzolana aporta ventajas en comparación con los métodos de valorización actuales: permite utilizar el residuo de vidrio tal cual es obtenido actualmente de las plantas de tratamiento existentes en España (no es necesario un lavado previo, por lo que hay un ahorro en cuanto a proceso de lavado y gestión de agua residual contaminada con mercurio), y en el proceso de reciclado no se generan emisiones gaseosas ni acuosas, de mercurio.
- Pese a que es necesario realizar más estudios de lixiviados para confirmar los resultados preliminares descritos en el capítulo quinto de la presente tesis doctoral, si

se confirma que el mercurio queda encapsulado dentro de la matriz cementante, los materiales de construcción fabricados con conglomerantes VLF/CP podrían ser depositados en un vertedero de inertes al final de su vida útil.

- La extrapolación de los resultados derivados de la presente tesis doctoral a la industria no requeriría tecnología adicional, pues se utilizarían los mismos medios técnicos empleados hasta el momento en la industria del cemento y hormigón.

6.4. Limitaciones de la investigación

Pese a que la presente tesis doctoral ha alcanzado los objetivos inicialmente propuestos e implica un avance significativo en la reutilización de residuos de construcción y el desarrollo de nuevos materiales más sostenibles, su alcance es limitado, existiendo diversos aspectos que, por limitación de tiempo, extensión o recursos, no han sido abordados:

- El número de materiales cerámicos diferenciados investigados se ha limitado a tres y, pese a que se han seleccionado residuos con procesos de fabricación y características bien diferenciadas, quedan otros (como tejas o láminas de gres porcelánico) cuyo comportamiento también sería interesante comparar.
- No se han llevado a cabo estudios de sostenibilidad para cuantificar el beneficio medioambiental que implica la reutilización de residuos cerámicos como áridos reciclados en el desarrollo de hormigón estructural.
- No se han incluido en la presente tesis doctoral estudios de sostenibilidad para cuantificar el beneficio medioambiental que implica reutilizar residuos de vidrio procedente de LFC como sustituto parcial de cemento portland en el desarrollo de conglomerantes inorgánicos (actualmente en ejecución).
- No se han establecido colaboraciones a nivel internacional en el marco de la presente investigación, lo que habría permitido extrapolar los resultados obtenidos y reutilizar residuos de naturaleza similar habitualmente generados en otros países.

6.5. Líneas futuras de investigación

El limitado alcance de la investigación realizada y los resultados obtenidos abren diversas líneas de investigación futuras, que complementarían los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral y facilitarían la transferencia de conocimiento, tanto a la industria cerámica, como a la de producción de cemento y hormigón, o de elementos prefabricados. Se proponen a continuación posibles líneas futuras de investigación, diferenciadas para cada una de las temáticas estudiadas, y comunes a todas ellas.

6.5.1. Relacionadas con el uso de residuos cerámicos como árido reciclado en hormigón

- Combinar áridos reciclados cerámicos de distintas tipologías (RCB, TCW, CSW u otros) permitiría determinar si es viable su mezcla en función de la disponibilidad de estos.
- Dado que no se encontraron diferencias significativas entre las propiedades mecánicas de los hormigones desarrollados con áridos RCB, TCW o CSW, resultaría de gran interés investigar la durabilidad del hormigón reciclado desarrollado con estos áridos, o combinaciones de ellos o de naturaleza similar.
- Conocer la disponibilidad real de áridos reciclados cerámicos en plantas de reciclaje y reproducir el estudio utilizando residuos cerámicos directamente suministrados por

estas plantas, lo que permitiría conocer la influencia de posibles impurezas (como yeso, cemento, etc.) sobre las propiedades del hormigón reciclado desarrollado.

- Analizar posibilidades de reutilización de los áridos reciclados cerámicos RCB, TCW y CSW en aplicaciones industrializadas.

6.5.2. Relacionadas con el uso de residuos cerámicos como puzolana

- Conocer la disponibilidad real de residuos cerámicos en plantas de reciclaje y reproducir el estudio utilizando materiales cerámicos directamente suministrados por ellas, lo que permitiría conocer la influencia de posibles impurezas (yeso, cemento, etc.) sobre las propiedades del nuevo conglomerante desarrollado.
- Reproducir el estudio utilizando otros residuos cerámicos (de tejas, porcelánico laminado...), habitualmente generados a nivel nacional o internacional.
- Reproducir el estudio combinando diversas tipologías de materiales cerámicos, en diferentes proporciones, lo que podría abrir la posibilidad de combinarlos en función de su disponibilidad en un momento dado.

6.5.3. Relacionadas con el uso de residuos de vidrio procedente de lámparas de mercurio como puzolana

- Analizar la sostenibilidad de los conglomerantes VLF/CP desarrollados.
- Reproducir el estudio utilizando otros residuos de vidrio habitualmente generados a nivel nacional o internacional.
- Reproducir el estudio combinando diversos tipos de residuos de vidrio, en diferentes proporciones, lo que podría abrir la posibilidad de combinarlos en función de su disponibilidad en un momento dado.

6.5.4. Generales para los resultados de investigación obtenidos

- Combinar la reutilización de residuos cerámicos como árido reciclado y como puzolana permitiría obtener materiales de construcción alternativos constituidos en su mayoría por residuos.
- Explorar las posibilidades de reutilizar los residuos utilizados como materia prima en el desarrollo de conglomerantes alternativos al cemento portland, como los cementos activados alcalinamente.
- Realizar análisis de ciclo de vida (ACV) de los hormigones reciclados y de los cementos con adiciones puzolánicas desarrollados, que permitan cuantificar la sostenibilidad de estos materiales de construcción alternativos en comparación con el hormigón o cemento portland tradicionalmente utilizados.
- Contactar con empresas de fabricación de cemento, hormigón estructural o prefabricados, así como con asociaciones de fabricantes con el fin de establecer posibles colaboraciones que permitan transferir los resultados de investigación obtenidos a la industria, avanzando así hacia una construcción más sostenible.
- Establecer colaboraciones con otros grupos de investigación, institutos y universidades, a nivel nacional e internacional, con el fin de extrapolar y difundir los resultados derivados de la presente tesis doctoral y facilitar su aplicación práctica, lo cual podría resultar de especial interés en países en vías de desarrollo.



APÉNDICE

Autorización de los coautores/as de los artículos incluidos en esta tesis doctoral

Lucía Reig Cerdá, com a coautora dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de les següents publicacions com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomás, F.J. López. Effect of Tiles, Bricks and Ceramic Sanitary-Ware Recycled Aggregates on Structural Concrete Properties. Waste and Biomass Valorization, 2019, 10 (6), 1779–1793. DOI: 10.1007/s12649-017-0154-0
2. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713
3. A.M. Pitarch, L. Reig, A. Gallardo, L. Soriano, M.V. Borrachero, S. Rochina. Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material. Construction and Building Materials, 2021, 292, 123424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123424

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,



Firmado
digitalmente por
LUCIA|REIG|CERDA
Fecha: 2023.01.24
13:00:35 +01'00'

Lucía Reig Cerdá, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Ana Ester Tomás Catalán, com a coautora dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de les següents publicacions com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomás, F.J. López. Effect of Tiles, Bricks and Ceramic Sanitary-Ware Recycled Aggregates on Structural Concrete Properties. Waste and Biomass Valorization, 2019, 10 (6), 1779–1793. DOI: 10.1007/s12649-017-0154-0
2. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,

Firmado digitalmente por ANA
ESTER TOMÁS CATALAN -
NIF:***8457**
el dia 24/01/2023

Ana Ester Tomás Catalán, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)
"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Francisco Javier López Martínez, com a coautor dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de la següent publicació com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomás, F.J. López. Effect of Tiles, Bricks and Ceramic Sanitary-Ware Recycled Aggregates on Structural Concrete Properties. Waste and Biomass Valorization, 2019, 10 (6), 1779–1793. DOI: 10.1007/s12649-017-0154-0

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,

FRANCISCO
JAVIER|LOPEZ|
MARTINEZ

Firmado digitalmente por FRANCISCO JAVIER
LOPEZ|MARTINEZ
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=FRANCISCO JAVIER|LOPEZ|MARTINEZ,
serialNumber=73395916H,
givenName=FRANCISCO JAVIER, sn=LOPEZ
MARTINEZ, ou=CIUDADANOS, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2023.01.31 20:18:42 +01'00'

Francisco Javier López Martínez, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aqueles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions - -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral."



Gloria Forcada Balaguer, com a coautora dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de la següent publicació com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,

Gloria Forcada Balaguer, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Lourdes Soriano Martínez, com a coautora dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de les següents publicacions com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713
2. A.M. Pitarch, L. Reig, A. Gallardo, L. Soriano, M.V. Borrachero, S. Rochina. Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material. Construction and Building Materials, 2021, 292, 123424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123424

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,

**LOURDES
SORIANO
MARTINEZ**

Firmado digitalmente por
LOURDES[SORIANO]MARTINEZ
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=LOURDES[SORIANO]MARTINEZ,
serialNumber=18438640T,
givenName=LOURDES,
sn=SORIANO MARTINEZ,
ou=CIUDADANOS, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2023.01.24 09:11:29 +01'00'

Lourdes Soriano Martínez, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral."



María Victoria Borrachero Rosado, com a coautora dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de les següents publicacions com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713
2. A.M. Pitarch, L. Reig, A. Gallardo, L. Soriano, M.V. Borrachero, S. Rochina. Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material. Construction and Building Materials, 2021, 292, 123424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123424

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,

María Victoria Borrachero Rosado, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

MARIA VICTORIA|
BORRACHERO|
ROSADO



Firmado digitalmente por MARIA
VICTORIA|BORRACHERO|ROSADO
Fecha: 2023.01.23 18:35:44
+01'00'

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Jordi Payá Bernabeu, com a coautor dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de la següent publicació com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. Pozzolanitic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,

JORGE JUAN| Firmado digitalmente
 PAYA| por JORGE JUAN|
 BERNABEU| PAYA|BERNABEU
 Fecha: 2023.01.23
 18:19:52 +01'00'

Jordi Payá Bernabeu, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aqueles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



José María Monzó Balbuena, com a coautor dono la meua **autorització** a Ángel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de la següent publicació com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A.E. Tomas, G. Forcada, L. Soriano, M.V. Borrachero, J. Payá, J.M. Monzó. Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in ecofriendly Portland blended cements. Journal of Cleaner Production, 2021, 279, 123713. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123713

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document,

JOSE MARIA | Firmado digitalmente
MONZO | por JOSE MARIA
BALBUENA | MONZO|BALBUENA
Fecha: 2023.02.03
13:29:06 +01'00'

José María Monzó Balbuena, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aqueles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / Objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Antonio Gallardo Izquierdo, com a coautor dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de la següent publicació com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A. Gallardo, L. Soriano, M.V. Borrachero, S. Rochina. Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material. Construction and Building Materials, 2021, 292, 123424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123424

També **renuncio** a poder utilitzar aquestes publicacions com a part d'una altra tesi doctoral.

I perquè conste, signe aquest document.

ANTONIO
GALLARDO
IZQUIERDO

Firmado digitalmente por
ANTONIO(GALLARDO)IZQUIERDO
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=ANTONIO(GALLARDO)
IZQUIERDO,
serialNumber=70516225L,
givenName=ANTONIO,
sn=GALLARDO IZQUIERDO,
ou=CIUDADANOS, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2023.01.23 17:58:12 +01'00'

Antonio Gallardo Izquierdo, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquelles tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions . -Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral. "



Sergio Rochina Salvador, com a coautor dono la meua **autorització** a Àngel Miguel Pitarch Roig per a la presentació de la següent publicació com a part de la seua tesi doctoral.

1. A.M. Pitarch, L. Reig, A. Gallardo, L. Soriano, M.V. Borrachero, S. Rochina. Reutilisation of hazardous spent fluorescent lamps glass waste as supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials*, 2021, 292, 123424. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123424

I perquè conste, signe aquest document,

Sergio Rochina Salvador, Castelló de la Plana, 23 de gener de 2023

Tot això, atenent a l'article 23 de la Normativa dels Estudis de Doctorat, regulats pel RD 99/2011, a la Universitat Jaume I (Aprovada pel Consell de Govern núm. 19 de 26 de Gener de 2012, modificada pel Consell de Govern núm. 29 de 27 de Novembre de 2012 i amb posterior modificació pel Consell de Govern núm. 37 de 25 de Juliol de 2013):

"(...)

"Aquel·les tesis doctorals que opten per la incorporació d'articles (compendi de publicacions) han d'ajustar-se, en la mesura que siga possible, a l'estructura següent: Introducció / objectius - Un capítol per article incorporat - Discussió general dels resultats - Conclusions. - Acceptació dels coautors que el doctorand presenta el treball com a tesi i renúncia expressa d'aquests a presentar-lo com a part d'una altra tesi doctoral."