



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



TRABAJO FIN DE GRADO

FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS CON ALTA RESISTENCIA MECÁNICA A PARTIR DE LODOS DE CORTE DE GRANITO

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA

INGENIERÍA CIVIL, DE MATERIALES Y FABRICACIÓN

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Autor: Gonzalo Marfil del Puerto

Tutor: María Isabel González Triviño

Cotutor: María Victoria Moya García

Málaga, Octubre de 2025

Resumen:

Debido a la gran cantidad de residuos que se generan en sectores como son la construcción o la industria alimentaria se va a realizar un estudio acerca de la posibilidad de la utilización de alguno de éstos como materia prima para el desarrollo de materiales cerámicos sostenibles y de gran resistencia mecánica. A partir de distintas formulaciones que incluyen lodo de corte de granito, cáscara de huevo y calcín de vidrio, se confeccionarán probetas que serán tratadas a diferentes temperaturas para finalmente someterlas a distintos ensayos para evaluar sus propiedades. Los ensayos incluyen, capacidad de absorción de agua, densidad total, porosidad abierta, difracción por rayos X (DRX), resistencia a la rotura por flexión simple y dureza del material.

Finalmente, se analizaron los resultados obtenidos y se puede concluir que existe la posibilidad de fabricar materiales cerámicos con propiedades de alto valor para el sector, de esta manera se pueden valorizar residuos provenientes de otras industrias, reduciendo el impacto medioambiental y favoreciendo al desarrollo de una economía más circular.

Palabras clave: cerámica, cerámica sostenible, residuos industriales, lodo de corte de granito, calcín de vidrio, cáscara de huevo, economía circular, propiedades mecánicas.

Abstract:

Due to the large amount of waste generated in sectors such as construction and the food industry, this study explores the possibility of using some of these residues as raw materials for the development of sustainable ceramic materials with high mechanical strength. Based on different formulations that include glass cullet, granite cutting sludge, and eggshell waste, test specimens were produced and subjected to heat treatments at different temperatures. Subsequently, various tests were conducted to evaluate their properties, including water absorption capacity, bulk density, open porosity, X-ray diffraction (XRD), flexural strength and material hardness.

The results demonstrate the feasibility of manufacturing ceramic materials with high-value properties for the sector. In this way, residues from other industries can be revalorized, reducing environmental impact and contributing to the development of a more circular economy.

Keywords: ceramics, sustainable ceramics, industrial waste, granite cutting sludge, glass cullet, eggshell, circular economy, mechanical properties.

Índice de contenidos

Capítulo 1. Introducción	7
1.1. Antecedentes.....	7
1.1.1. Lodo de corte de granito.....	9
1.1.2. Cáscara de huevo.....	12
1.1.3. Calcín de vidrio	14
1.2. Objeto	17
1.3. Plan de trabajo	17
Capítulo 2. Caracterización de las materias primas utilizadas	19
2.1. Lodo de corte de granito.....	19
2.2. Cáscara de huevo	20
2.3. Calcín de vidrio	21
Capítulo 3. Procedimiento Experimental	23
3.1. Preparación de las materias primas	24
3.2. Determinación de las formulaciones	24
3.3. Fabricación de las probetas	28
3.4. Cocción de las probetas	29
3.5. Ensayos.....	30
3.5.1. Capacidad de absorción de agua, densidad y porosidad abierta.....	30
3.5.2. Difracción por rayos X.....	32
3.5.3. Determinación de la resistencia a flexión simple.....	33
3.5.4. Determinación de la dureza del material	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	37
4.1. Capacidad de absorción de agua, densidad y porosidad abierta.....	37
4.1.1. Capacidad de absorción de agua	37
4.1.2. Densidad total.....	39
4.1.3. Porosidad abierta	40

4.2. Difracción por rayos X	41
4.3. Resistencia a la rotura por flexión simple	43
4.4. Dureza del material.....	45
Capítulo 5. Conclusiones	47
Capítulo 6. Referencias bibliográficas	49
Anexos.....	57
A.1. Gráficas capacidad de absorción de agua, densidad total y porosidad abierta...57	
A.1.1. Capacidad de absorción de agua	57
A.1.2. Densidad total.....	58
A.1.3. Porosidad abierta	59
A.2. Gráficas resistencia a la rotura por flexión simple	60
A.3. Gráficas dureza del material.....	61

Índice de tablas

Tabla 2.1. Composición por FRX del lodo de corte de granito (%wt)	19
Tabla 2.2. Composición por FRX de la cáscara de huevo (%wt)	21
Tabla 2.3. Composición por FRX del calcín de vidrio (%wt)	22
Tabla 4.1. Capacidad de absorción de agua (%) y clasificación según normativa. BIa: CAA < 0,5 %; BIb: 0,5 % < CAA < 3 %; BIIa: 3 % < CAA < 6 %; BIIb: 6 % < CAA < 10%; BIII: CAA > 10 %	38
Tabla 4.2. Temperatura de desvitrificación de las formulaciones	39
Tabla 4.3. Densidad total de los materiales obtenidos (g/cm ³).....	40
Tabla 4.4. Valores de porosidad abierta (%)	41
Tabla 4.5. Resistencia a la rotura por flexión simple (N/mm ²)	44
Tabla 4.6. Dureza de Vickers (kgf/mm ²)	45

Índice de figuras

Figura 1.1. Extracción de granito en Santa Comba, La Coruña	9
Figura 1.2. Planta de tratamiento de lodo de corte de granito en Utah, Estados Unidos	10
Figura 1.3. Acumulación de lodo de corte de granito.....	11
Figura 1.4. Granja de huevos de Handan, China	12
Figura 1.5. Molienda de cáscara de huevo	14
Figura 1.6. Línea de producción de botellas de vidrio	15
Figura 1.7. Planta de reciclaje de vidrio	16
Figura 2.1. Difractograma del lodo de corte de granito. Qz: Cuarzo, Ab: Albita, An: Anortita, Bt: Biotita, Or: Ortoclasa, Ms: Moscovita, Cal: Calcita	20
Figura 2.2. Difractograma de la cáscara de huevo. Cal: Calcita	21
Figura 3.1. Diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$	25
Figura 3.2. Diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$	26
Figura 3.3. Diagrama de equilibrio de fases ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$	27
Figura 3.4. Probetas en verde.	28
Figura 3.5. Ciclo de cocción de las probetas	29
Figura 3.6. Probetas después del ciclo de cocción	30
Figura 3.7. Esquema del ensayo de flexión simple.	33
Figura 3.8. Magnitudes características de la probeta.....	34
Figura 3.9. Valores de L_1 y L_2 en el ensayo.....	34
Figura 4.1. Difractograma de la formulación 60-00. Qz: Cuarzo, An: Anortita, Wo: Wollastonita, Mag: Magnetita	42
Figura 4.2. Difractograma de la formulación 60-40. Qz: Cuarzo, An: Anortita, Wo: Wollastonita, Mag: Magnetita	43
Figura 4.3. Difractograma de la formulación 80-00. Qz: Cuarzo, An: Anortita, Wo: Wollastonita, Mag: Magnetita	43
Figura 4.4. Microindentación en la superficie de la probeta	46
Figura A.1. CAA (%) en función de la composición.....	57
Figura A.2. CAA (%) en función de la temperatura	57

Figura A.3. Densidad (g/cm^3) en función de la composición.....	58
Figura A.4. Densidad (g/cm^3) en función de la temperatura	58
Figura A.5. Porosidad abierta (%) en función de la composición	59
Figura A.6. Porosidad abierta (%) en función de la temperatura	59
Figura A.7. Tensión de rotura (N/mm^2) en función de la composición.....	60
Figura A.8. Tensión de rotura (N/mm^2) en función de la temperatura.	60
Figura A.9. Dureza de Vickers (kgf/mm^2) en función de la composición.....	61
Figura A.10. Dureza de Vickers (kgf/mm^2) en función de la temperatura	61

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

La incesante generación de residuos procedentes de las diferentes industrias que dominan la producción mundial hace que continuamente se busquen formas de hacer que estos residuos no se depositen y puedan seguir formando parte del ciclo productivo, convirtiéndose de esta forma en subproductos de gran valor, fomentando así los objetivos europeos de circularidad para el año 2050 [1].

Debido a las numerosas propiedades y aplicaciones que presentan los materiales cerámicos, en la actualidad es una industria que demanda la utilización de grandes cantidades de materias primas, esto ha llevado a la implementación de residuos como lodos de corte de piedras como el granito o el mármol, cenizas volantes, cascarilla de arroz o incluso la cáscara de huevo de gallina, para la obtención de materiales cerámicos de una gran calidad [2-4].

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos, que tradicionalmente se fabrican a partir de minerales comunes como la arcilla o la arena y se emplean mayoritariamente para la fabricación de materiales de construcción, como ladrillos y baldosas. Estos materiales presentan por lo general características como una gran resistencia y dureza, altas temperaturas de fusión y baja conductividad, tanto térmica como eléctrica [5].

La fabricación se divide en dos fases, el conformado y la cocción. En la fase del conformado se incluyen la obtención de las materias primas y su procesamiento para formar el material en verde (material previo al horneado), el cual se puede obtener generalmente de dos maneras, en seco o húmedo. En seco, no se añade agua a las materias primas mientras que para el húmedo se incluye agua para un manejo más sencillo y preciso. Una vez listo el material en verde, este se somete a cocción a temperaturas cercanas al punto de fusión, produciéndose así la sinterización del material, es decir, la unión de las partículas mediante fuertes enlaces que dan lugar a la cerámica final. En ocasiones, la cerámica se somete a procesos de acabado como el pulido [6].

La producción de cerámicas tradicionales está enfocada mayoritariamente a baldosas para paredes y suelos, ladrillos y tejas. El aumento de la demanda ha resultado en un gran desarrollo tecnológico en los métodos de fabricación, donde las técnicas van desde las más tradicionales como el tape-casting o colado en cinta, hasta procesos más avanzados como la coextrusión o la sinterización por plasma de chispa [7].

La materia prima por excelencia en el sector cerámico son el grupo de los feldespatos, un grupo de minerales con gran contenido en silicatos de sodio, potasio o calcio, y están presentes en rocas como granitos, areniscas y rocas metamórficas. Estos minerales actúan como fundentes principales, formando una fase líquida durante la sinterización, que permite la densificación del material entre otras.

La industria cerámica es el principal consumidor de feldespatos, con un 79% del total extraído en el mundo, lo que representa unos 25 millones de toneladas, destinadas directamente al sector cerámico [8].

Dado que los recursos naturales son limitados, la implementación de residuos provenientes de otras industrias que se pueden valorizar en el sector de la cerámica cada vez es más amplio. Estos residuos, que pasan a ser considerados subproductos, se pueden incorporar en la fabricación de nuevos materiales cerámicos sostenibles, con propiedades físico-mecánicas muy competitivas respecto a las cerámicas tradicionales. De esta manera, se favorece la reducción del consumo de materia prima y por consiguiente el impacto ambiental.

Otro punto positivo de la incorporación de este tipo de residuos en la fabricación de materiales cerámicos es la reducción en la temperatura de cocción necesaria para llevar a cabo el proceso comparada con la necesaria en la fabricación tradicional a partir de materias primas naturales. Esto es debido a la posibilidad de controlar la proporción de fundentes añadidos a la formulación y al hecho de que muchos de estos residuos contienen fases con un punto de fusión inferior a aquellas presentes en las materias primas tradicionales.

En este trabajo se hará uso de tres tipos de residuos que son el lodo de corte de granito, la cáscara de huevo de gallina y calcín de vidrio transparente, variando las proporciones de éstos y la temperatura de cocción de los materiales finales.

1.1.1. Lodo de corte de granito

El granito es una de las rocas más empleadas en el ámbito constructivo por sus propiedades tanto físicas y mecánicas como estéticas. Éste es ampliamente utilizado para encimeras de cocinas, suelos o aceras y en elementos decorativos, esta polivalencia hace que sea un material de gran relevancia en el mercado. En España, más concretamente en Galicia (Figura 1.1), se encuentra la segunda industria más grande de granito en Europa y representa el 79 % de las exportaciones de granito en bruto de España. Las magnitudes de la industria granitera a nivel global, se refleja en la extracción anual, donde en 2024 se extrajeron aproximadamente 16 millones de toneladas de granito [9, 10].



Figura 1.1. Extracción de granito en Santa Comba, La Coruña [11]

En el proceso de extracción y procesado de los bloques de granito se genera lo que se denomina el lodo de corte de granito, y se estima que la cantidad generada de este residuo está alrededor del 24 % del peso total del bloque.

La mayoría de las canteras utilizan hilos de acero diamantados o voladuras controladas para realizar la extracción primaria del bloque de granito. Tras esto, es necesario cortar dicho bloque en losas más pequeñas, para lo que suelen usarse sierras o discos de corte diamantados o chorros de agua a presión. El lodo usado en el presente

trabajo proviene de una extracción con hilo de acero y corte con sierra. Como resultado del desgaste mecánico entre, bien los hilos diamantados en la extracción primaria, bien las sierras en el procesado, y el bloque de granito, junto con el agua que se emplea como refrigerante, se produce la mezcla líquida que tras un proceso de decantado y secado, denominamos lodo de corte de granito.

Las grandes cantidades generadas de lodo de corte de granito han hecho necesaria la aparición de plantas de tratamiento donde ser procesado (Figura 1.2). En estas plantas, la mezcla semilíquida de agua y granito se separan por decantación y con un filtrado final se obtiene el subproducto ya en forma de torta o polvo. No solo se obtiene el lodo de corte, sino que además el agua filtrada se puede volver a incorporar al ciclo de extracción del granito en bruto reduciendo así el consumo de agua del proceso. El volumen de obtención de lodo de corte en este tipo de plantas de tratamiento es muy alto, llegando a generar 300 toneladas por hora de subproducto listo para ser utilizado [12].



Figura 1.2. Planta de tratamiento de lodo de corte de granito en Utah, Estados Unidos [12]

Este excedente que se genera se suele depositar en vertederos (Figura 1.3) y dado que el tamaño de las partículas que lo componen es muy pequeño, pueden penetrar con gran facilidad en el suelo contaminándolo, o quedar suspendidas en el aire ocasionando graves problemas medioambientales y de salud pública si no son gestionados de la manera adecuada.



Figura 1.3. Acumulación de lodo de corte de granito [12]

Los problemas que puede acarrear la acumulación de lodo de corte de granito dan lugar a la necesidad de valorizar este residuo alineándose así con los objetivos de circularidad actuales. La incorporación del lodo de corte de granito como subproducto ya es una realidad, siendo objeto de estudio en diversas investigaciones relacionadas con la producción de ladrillos y baldosas [13], como pigmento en la industria cerámica [14] o incluso como sustitutivo del cemento [15].

El lodo de corte presenta un gran interés como subproducto o materia prima secundaria en el sector de la cerámica ya que está compuesto principalmente por fundentes, que facilitan la vitrificación y reducen las temperaturas de sinterizado [16], esto es un factor diferencial ya que la cocción es la fase de la producción donde se emite la mayor parte del CO_2 a la atmósfera según explican varios estudios [17-19]. Esta similitud con los minerales del grupo de los feldspatos, lo hace un sustitutivo estratégico, para la reducción tanto de los costes de producción como del impacto medioambiental.

Las cerámicas derivadas de lodos de corte de granito han arrojado similares o mejores propiedades físico-mecánicas que las fabricadas con materiales convencionales. Se puede destacar que se han observado mejoras en la resistencia a flexión o una disminución de la capacidad de absorción de agua a altas temperaturas [16, 20].

Se puede concluir que la valorización de este residuo como subproducto en la fabricación de cerámicas sostenibles representa una oportunidad no solo para dar un nuevo uso a un residuo que es muy abundante y cuya deposición significa un riesgo para la salud y el medio ambiente, sino que también, y debido a la gran similitud de sus componentes con los feldspatos, la materia prima que más demanda el sector cerámico,

se reduce también la extracción de este recurso natural. Contribuyendo así a los objetivos europeos relacionados con una economía más sostenible y circular.

Por todo lo comentado anteriormente, evaluar las propiedades que este residuo puede aportar junto con otros subproductos, como son la cáscara de huevo o el calcín de vidrio, resulta de gran interés su valorización

1.1.2. Cáscara de huevo

El huevo es uno de los alimentos más consumidos, tanto en el ámbito doméstico como en la hostelería y la industria alimentaria, siendo la producción mundial en 2020 casi 90 millones de toneladas, donde la Unión Europea representa un 7 % de este total [21]. España es el tercer productor a nivel europeo, y en 2024 se consumieron 420 millones de kilos de huevo en los hogares españoles [22].

El consumo masivo de huevo a nivel mundial resulta en una gran generación de residuo de cáscara de huevo (Figura 1.4). Según estimaciones de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), se generan alrededor de 6,4 millones de toneladas anuales de residuo de cáscara de huevo anualmente [23]. Esta cantidad tan elevada viene representada sobre todo por la industria de procesamiento de huevos para su uso en otros productos alimentarios, la extracción y separación de la clara y la yema se hace con máquinas automatizadas que pueden llegar a procesar 188.000 huevos cada hora [24].



Figura 1.4. Granja de huevos de Handan, China [25]

A pesar de que este residuo a primera vista parece no representar un problema, su acumulación puede acarrear tanto problemas medioambientales como sanitarios. Ya que el huevo contiene restos orgánicos como membranas y su descomposición puede suponer la proliferación bacteriana y generar mal olor [26]. Por todo esto, buscar un uso alternativo a este residuo representa un gran interés en la reducción del impacto ambiental y en la reducción de los costes de la gestión del residuo, uno de los problemas que más preocupa a la industria de procesamiento de huevo [27].

La cáscara de huevo se compone casi en su totalidad por carbonato de calcio (CaCO_3) y por restos orgánicos. Su composición lo convierte en una alternativa a otras fuentes de calcio empleadas industrialmente como la calcita natural o la piedra caliza. La cáscara de huevo se ha utilizado con frecuencia para la rectificación de pH del suelo o en la medicina como fuente de calcio en suplementos nutricionales, en estudios más recientes también para la fabricación de implantes oculares y en el sector de la construcción como aditivo en la fabricación de cementos [28-32].

En el sector de la cerámica, la cáscara de huevo también tiene un gran potencial de utilización por su alto contenido de calcio y su fácil descomposición durante el tratamiento térmico, actuando como agente espumante por la liberación de CO_2 durante la descomposición del carbonato cálcico [33]. La cáscara de huevo se ha estudiado en cantidades entre el 0 y el 20 % para la fabricación de azulejos para paredes, suelos o tejas [26]. El alto contenido en calcio resulta de gran interés en la fabricación de materiales cerámicos para la obtención de fases con alta resistencia mecánica que suponen la posibilidad de fabricar materiales con un alto valor añadido.

Para su utilización en formulaciones cerámicas es necesario preparar el residuo, para ello, se elimina cualquier resto biológico restante horneando el material a unos $100\text{ }^\circ\text{C}$ y se somete a una molienda para homogenizar el material cerámico en verde (Figura 1.5) [27].



Figura 1.5. Molienda de cáscara de huevo [34]

En conclusión, este residuo, presenta una gran oportunidad para la incorporación de un nuevo subproducto al sector cerámico por su gran contenido en calcio. Además, de estar en sintonía con una economía circular, dándole valor a un residuo abundante y de difícil gestión, supone una reducción en los costes de gestión residual para la industria alimentaria y en el consumo de materias primas naturales.

1.1.3. Calcín de vidrio

El vidrio es uno de los materiales más utilizados a nivel mundial por su conjunto de cualidades como la resistencia, transparencia, y por ser inerte e higiénico. Comúnmente lo asociamos con el envasado y embotellado de bebidas y alimentos, pero también se encuentra en otros subsectores como son la producción de vidrio plano, vidrio doméstico, lanas minerales con propiedades aislantes y térmicas y para usos más especiales como puede ser la iluminación, en laboratorios o componentes electrónicos [35].

En la Unión Europea se producen alrededor de 40 millones de toneladas de vidrio, de las cuales el 90% lo abarcan el vidrio destinado a embotellado de bebidas y tarros de conserva (Figura 1.6) [36, 37]. En 2024, en España se recuperó mediante contenedores destinados al reciclaje el 71,1 % del vidrio producido, cifras que se encuentran en torno

a los porcentajes en el resto de la Unión Europea, pero que aún podrían mejorar, considerando que este material es 100 % reciclable [38]. No solo es 100 % reciclable, sino que además puede reciclarse infinitamente sin perder sus propiedades, permitiendo así un ahorro de recursos naturales y de energía, así como una reducción en los costes de producción.



Figura 1.6. Línea de producción de botellas de vidrio [39]

Los vidrios por lo general están formados por 3 tipos de óxidos y aditivos para modificar las propiedades. Los óxidos vitrificables, suelen ser a partir de sílice para usos más cotidianos y son los más comunes, pero también se pueden formar a partir de óxidos de boro para la obtención de vidrios más resistentes y para usos más específicos. Los óxidos modificadores, a partir de sodio, potasio y calcio, rompen enlaces de silicio y oxígeno, disminuyendo así temperaturas de vitrificación. Los óxidos estabilizadores, formados por plomo, aluminio y calcio, que aportan cohesión y resistencia a la red del vidrio. Y por último los aditivos, que pueden modificar la viscosidad de la fase líquida o el color final del vidrio [40].

A diferencia del lodo de corte de granito y de la cáscara de huevo, la industria de reciclaje del vidrio está más consolidada (Figura 1.7), con abundantes puntos de recogida, plantas de tratamiento y normativa que regula su reutilización. Esto hace que su valorización sea más sencilla, no solo como envases, sino también en otros sectores como el de la construcción o la cerámica [41-46]. Para ello se emplea lo que se denomina el calcín de vidrio, que es el vidrio después de someterlo a una molienda, obteniendo un polvo fino que se puede emplear como aditivo.



Figura 1.7. Planta de reciclaje de vidrio [39]

El sector de la cerámica, por su gran variedad de aplicaciones y los procesos de fabricación a altas temperaturas hacen que el calcín de vidrio sea un subproducto ideal para el sector, aportando gran cantidad de fundentes que disminuyen la temperatura de cocción del proceso de fabricación, reduciendo así el gasto energético, lo que repercute en el coste económico final y en la repercusión del proceso en el medio ambiente. El inconveniente principal de la incorporación del vidrio al sector cerámico es su consolidada cadena de reciclaje, lo que facilita su retorno a la producción de nuevos vidrios, esto se ha planteado anteriormente en otros artículos científicos, donde se ha comentado la incorporación de residuo con altos grados de contaminación y que no pueden destinarse a la fabricación de envases [47, 48].

A pesar de esto, el calcín de vidrio se ha implementado en formulaciones para la fabricación de diversos tipos de cerámicas como vitrocerámicas, espumas de vidrios cerámicos o porcelanas. Sin embargo, las investigaciones se enfocan sobre todo en las baldosas cerámicas donde se han obtenido resultados interesantes en la porosidad, absorción de agua y resistencia mecánica [49, 50].

En conjunto, la reutilización de residuos como el lodo de corte de granito, la cáscara de huevo y el vidrio no solo permite reducir el impacto ambiental asociado a su deposición en vertederos, sino que además contribuye a optimizar procesos industriales como la fabricación de cerámicas, mejorando su sostenibilidad y eficiencia energética, alineándose con los objetivos europeos de circularidad. Estas características convierten a dichos materiales en candidatos idóneos para el desarrollo de nuevas formulaciones cerámicas.

No obstante, además de caracterizar y confirmar la viabilidad de estos subproductos en la fabricación de cerámicas sostenibles, también es necesario profundizar en el estudio de los procesos térmicos, así como las proporciones idóneas de cada material para que el proceso no solo sea razonable respecto al origen de los materiales, sino que también sea eficiente desde el punto de vista productivo y energético.

1.2. Objeto

Este trabajo tiene como objeto la fabricación de materiales cerámicos usando como materias primas diversos residuos, que cumplan con los requisitos establecidos por la normativa vigente.

Las formulaciones y temperaturas de trabajo se establecerán con el objetivo de lograr productos de alta resistencia mecánica, así como posibles funcionalidades añadidas que supongan la valorización de los residuos usados como materias primas.

Se estudiarán distintas formulaciones compuestas por lodo de corte de granito, cáscara de huevo y calcín de vidrio. Con el fin de determinar las propiedades del material, se llevarán a cabo distintos ensayos y se evaluarán las características fisicoquímicas y mecánicas del material cerámico.

También se pretende reducir las temperaturas de cocción empleadas respecto a las usadas generalmente para la obtención de materiales cerámicos, y reducir así el consumo energético, los costes de producción y el impacto medioambiental.

Con la fabricación de cerámicas sostenibles, se pretende valorizar distintos residuos, con los que reducir el uso de materias primas y de este modo reducir el impacto ambiental y favorecer así a los objetivos de circularidad en Europa.

1.3. Plan de trabajo

Este estudio abarcará la preparación de tres formulaciones diferentes, mezclando molienda de lodo de corte de granito (GP), cascará de huevo (ES) y vidrio blanco (GC).

A partir de estas formulaciones, se fabricarán mediante prensado de la pasta en verde, probetas de unos 10 gramos con unas dimensiones de 80 mm de largo, 10 mm de ancho y 7 mm de espesor, aproximadamente. Las probetas en verde serán sometidas a ciclos de cocción con temperaturas finales de 1100 °C, 1120 °C y 1140 °C.

A continuación, se llevarán a cabo los ensayos correspondientes que evaluarán el comportamiento del material. Los ensayos que se realizarán en base a la normativa correspondiente:

- Resistencia a flexión simple: UNE-EN ISO 10545-4. Baldosas cerámicas. Parte 4: Determinación de la resistencia a la flexión y de la fuerza de rotura. (ISO 10545-4:2019) [51].
- Dureza de Vickers: UNE-EN 843-4:2005. Cerámicas técnicas avanzadas. Cerámicas monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Parte 4: Ensayos de dureza Vickers, Knoop y Rockwell superficial. (Ratificada por AENOR en julio de 2005) [52].
- Capacidad de absorción de agua: UNE-EN ISO 10545-3. Baldosas cerámicas. Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente, y de la densidad aparente. (ISO 10545-3:2018) [53].
- Difracción de rayos X (DRX): UNE-EN 13925-1:2006. Ensayos no destructivos. Difracción de rayos X aplicada a materiales policristalinos y amorfos Parte 1: Principios generales [54].

Finalizados los ensayos se analizarán los resultados y se compararán con estudios previos, lo que permitirá extraer las conclusiones más relevantes sobre la viabilidad y aplicaciones del material en el sector cerámico.

Capítulo 2

Caracterización de las materias primas utilizadas

2.1. Lodo de corte de granito

El residuo más abundante en las formulaciones es el lodo de corte de granito, compuesto mayoritariamente por cuarzo, feldespatos y micas. En otros estudios se ha verificado que cuando se sustituye parte de la materia prima tradicional en la fabricación de materiales cerámicos por GP se incrementan tanto la resistencia mecánica como la resistencia a la corrosión en el producto resultante [55]. Estos incrementos en la resistencia pueden estar relacionados con la activación mecánica que sufre el granito al extraerse de la cantera, lo que provoca un desorden en la estructura del material aumentando su reactividad, permitiendo a los minerales que lo componen, junto con el vidrio, actuar como fundentes favoreciendo a la formación de la fase vítrea y por consiguiente la sinterización [56-58].

El lodo de corte que emplearemos esta caracterizado por la siguiente composición (%wt) (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Composición por FRX del lodo de corte de granito (%wt)

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO
GP	65,84	11,71	10,89	3,63	3,61	3,30	0,49	0,18	0,15	0,10	0,10

Los resultados de la tabla se han obtenido mediante un ensayo por fluorescencia de rayos X (FRX). Como se puede observar el óxido más abundante en la composición del granito es el dióxido de silicio (SiO₂), pudiéndose denominar también como sílice.

También se incluye una interpretación del gráfico obtenido por difracción de rayos X (DRX) (Figura 2.1). Donde se caracterizan las fases cristalinas que forman el lodo de corte y que más tarde serán de ayuda para la caracterización de la cerámica obtenida.

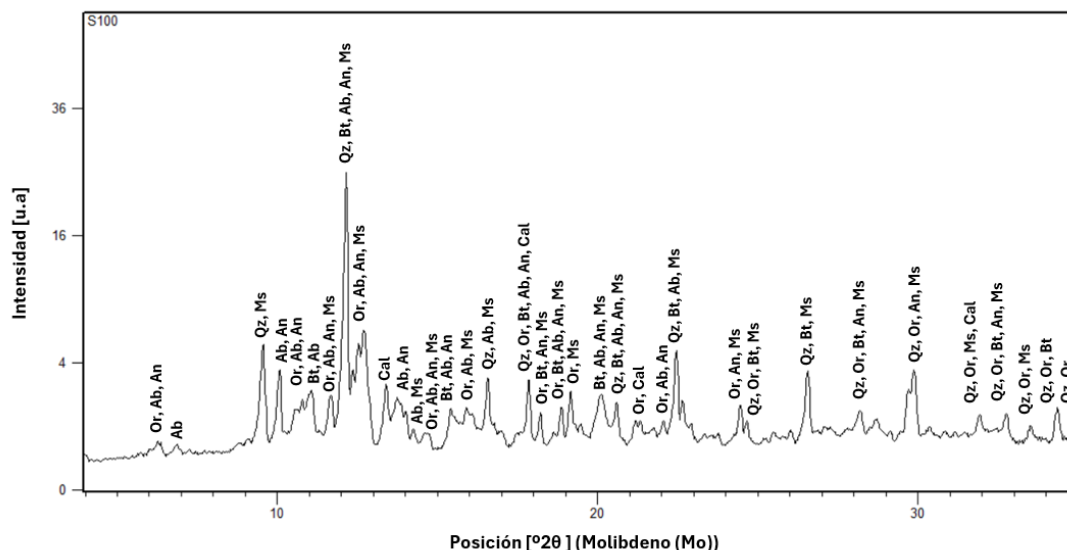


Figura 2.1. Difractograma del lodo de corte de granito. Qz: Cuarzo, Ab: Albita, An: Anortita, Bt: Biotita, Or: Ortoclasa, Ms: Moscovita, Cal: Calcita [59]

2.2. Cáscara de huevo

Respecto a la cáscara de huevo, compuesta principalmente por carbonato cálcico o calcita (CaCO_3), ha sido objeto de investigación como materia prima para materiales destinados a la absorción de metales pesados, fertilizantes, como suplemento alimenticio o aislantes térmicos, entre otros [60-63].

Más concretamente, en el sector cerámico las investigaciones sobre cómo afecta el CaCO_3 procedente de la cáscara de huevo, también son abundantes y han arrojado resultados muy interesantes, incrementando la resistencia a flexión, actuando como agente espumante o reduciendo la temperatura de sinterización [27, 64, 65]. Es por esto que se va a evaluar cómo afectará la cantidad de este residuo en las formulaciones, en las propiedades del material final.

Para la caracterización de la cáscara de huevo, fue eliminada la membrana, de modo que no presentara material orgánico. El ensayo de fluorescencia arrojó los siguientes resultados respecto a su composición (%wt) (Tabla 2.2):

Tabla 2.2. Composición por FRX de la cáscara de huevo (%wt)

	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	CuO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	LOI
ES	49,67	0,74	0,63	0,35	0,34	0,30	0,29	0,19	47,48

En cuanto al difractograma del ES (Figura 2.2), la calcita es la fase predominante lo que concuerda con los datos obtenidos en la fluorescencia.

Respecto a la pérdida por calcinación (LOI o loss on ignition), que representa casi un 50% de la composición, se refiere al porcentaje de masa que pierde la muestra cuando se somete a altas temperaturas. Estas pérdidas se refieren a la descomposición o liberación de compuestos volátiles del material. En el caso de la cáscara de huevo, las pérdidas por calcinación vienen dadas por el CO₂ liberado durante la descomposición del carbonato cálcico (CaCO₃), por lo que puede estimarse que el contenido de carbonato supone aproximadamente el 97 % de este residuo.

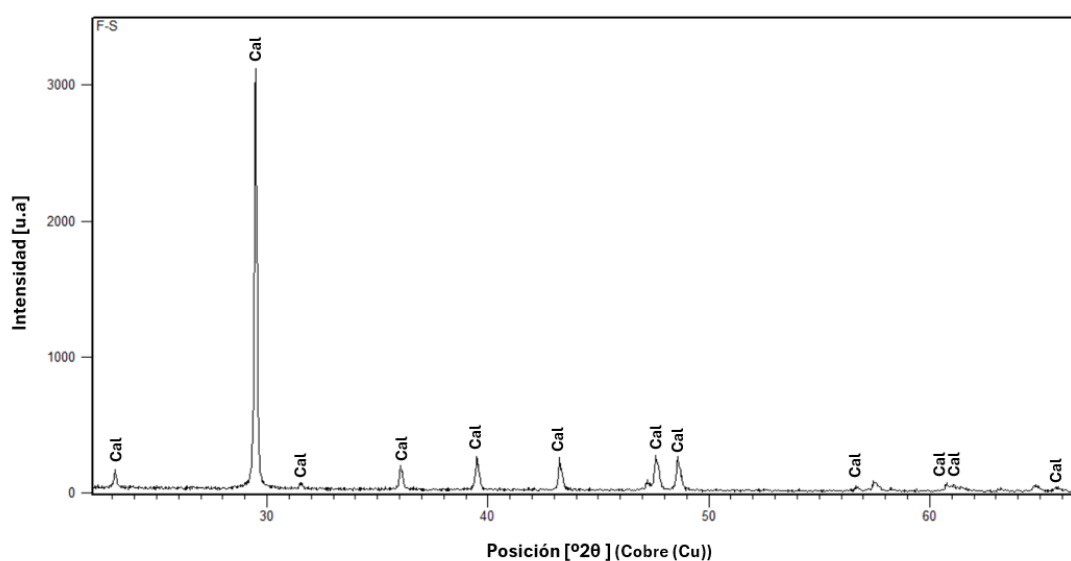


Figura 2.2. Difractograma de la cáscara de huevo. Cal: Calcita [59]

2.3. Calcín de vidrio

Por último, el calcín de vidrio, formado principalmente por SiO₂, Na₂O y CaO, actuará como fundente secundario sustituyendo a materias primas como el feldespato. En estudios similares con materiales cerámicos se ha demostrado que el calcín de vidrio ha

mejorado la densificación y reducido la porosidad final, lo que se traduce en un aumento de la resistencia frente a la abrasión y esfuerzos de flexión y compresión [48].

El calcín de vidrio que se ha empleado presenta la siguiente composición en los ensayos de FRX (%wt) (Tabla 2.3):

Tabla 2.3. Composición por FRX del calcín de vidrio (%wt)

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃
GC	70,57	14,20	12,74	1,38	0,60	0,27	0,12	0,12

Además de los compuestos principales, el calcín de vidrio puede contener trazas de metales pesados, en nuestro caso, Pb, Ba, Zn y Sn (0,02 %wt). Esto presenta inconvenientes para la valorización del vidrio en sectores como el médico o el alimentario, sin embargo, en el sector cerámico, donde normalmente alcanzamos temperaturas de sinterización, estos metales quedan inmovilizados en la matriz vítrea, permitiendo así un reciclaje completo del vidrio sin riesgo de que estos puedan ser liberados al medio ambiente.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

Una vez determinados los materiales de partida y las formulaciones basadas en un estudio de un diagrama de equilibrio de fases, se llevarán a cabo los siguientes procedimientos para el correcto desarrollo del objeto de estudio:

- Preparación de materias primas:

En primer lugar, se realizó una molienda de cada materia prima para favorecer a la homogenización de la mezcla, mejorar la compactación de la probeta en verde y obtener una mejor estructura interna en el material final.

- Determinación de las formulaciones:

En base a los diagramas de fase, se determinarán las proporciones de materias primas en cada formulación, en función de las fases que se desean obtener. Del mismo modo, nos dan una idea de las temperaturas a las que se cocerán las probetas.

- Fabricación de las probetas:

Respecto a la fabricación de las probetas en verde, una vez las materias primas se mantuvieron en la estufa para eliminar cualquier resto de humedad, se mezclaron los polvos en las proporciones determinadas y se compactaron con la ayuda de una prensa hidráulica manual.

- Cocción de las probetas:

Para la cocción de las probetas, se siguieron ciclos de cocción con diferentes temperaturas finales y mesetas determinadas por los cambios estructurales de algunas fases cristalinas las cuales conllevan cambios volumétricos bruscos que pueden afectar a la estructura del material.

- Ensayos:

Una vez obtenidas las probetas del material final, estas se prepararán para realizar los ensayos necesarios que caracterizarán las propiedades físico-mecánicas.

3.1. Preparación de las materias primas

En primer lugar, se prepararon las materias primas. En el caso de la cáscara de huevo, se procedió a retirar manualmente la membrana testácea, eliminando así la presencia de restos orgánicos.

Posteriormente, la cáscara de huevo y el calcín de vidrio fueron sometidos a molienda mediante el uso de un molino de bolas, Fritsch Pulverisette 7, con tarros de carburo de wolframio, y finalmente el polvo obtenido se hizo pasar por un tamiz con luz de 75 μm , obteniendo así una granulometría fina y uniforme más sencilla de mezclar. En el caso del lodo de corte de granito, se molió de manera manual con un mortero.

A continuación, los materiales resultantes en forma de polvo se mantienen durante 24 horas en una estufa a 105 °C, eliminando así cualquier resto de humedad. Una vez secas, las materias primas están listas para mezclarse en las proporciones determinadas

3.2. Determinación de las formulaciones

Para seleccionar las formulaciones empleadas, es decir, las proporciones de cáscara de huevo (ES), lodo de corte de granito (GS) y calcín de vidrio (GC) que contendrá cada probeta, se determinaron en base a los diagramas de equilibrio de fases o diagramas triangulares, en éstos se representan diagramas termodinámicos de coexistencia de fases determinando de esta manera como varía la microestructura y la composición final del material tras el ciclo de cocción, la aplicación más frecuente de este tipo de diagramas es en la fabricación de materiales cerámicos [66].

Para el caso de estudio, se tendrán en cuenta los diagramas formados por los óxidos predominantes en los residuos empleados (Figura 3.1, Figura 3.2 y Figura 3.3), SiO_2 y CaO , como óxidos principales y Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , como óxidos secundarios.

Las formulaciones seleccionadas, expresadas en porcentaje en peso (%wt), son las siguientes:

- 60 wt% GP + 30 wt% ES + 10 wt% GC.
- 70 wt% GP + 20 wt% ES + 10 wt% GC.
- 80 wt% GP + 10 wt% ES + 10 wt% GC.

Además de determinar las formulaciones, nos facilita la determinación de los ciclos de cocción, permitiendo así seleccionar las temperaturas finales, rampas y mesetas con las que facilitar la formación de las fases que aparecerán en el material final, determinado así las propiedades de éste.

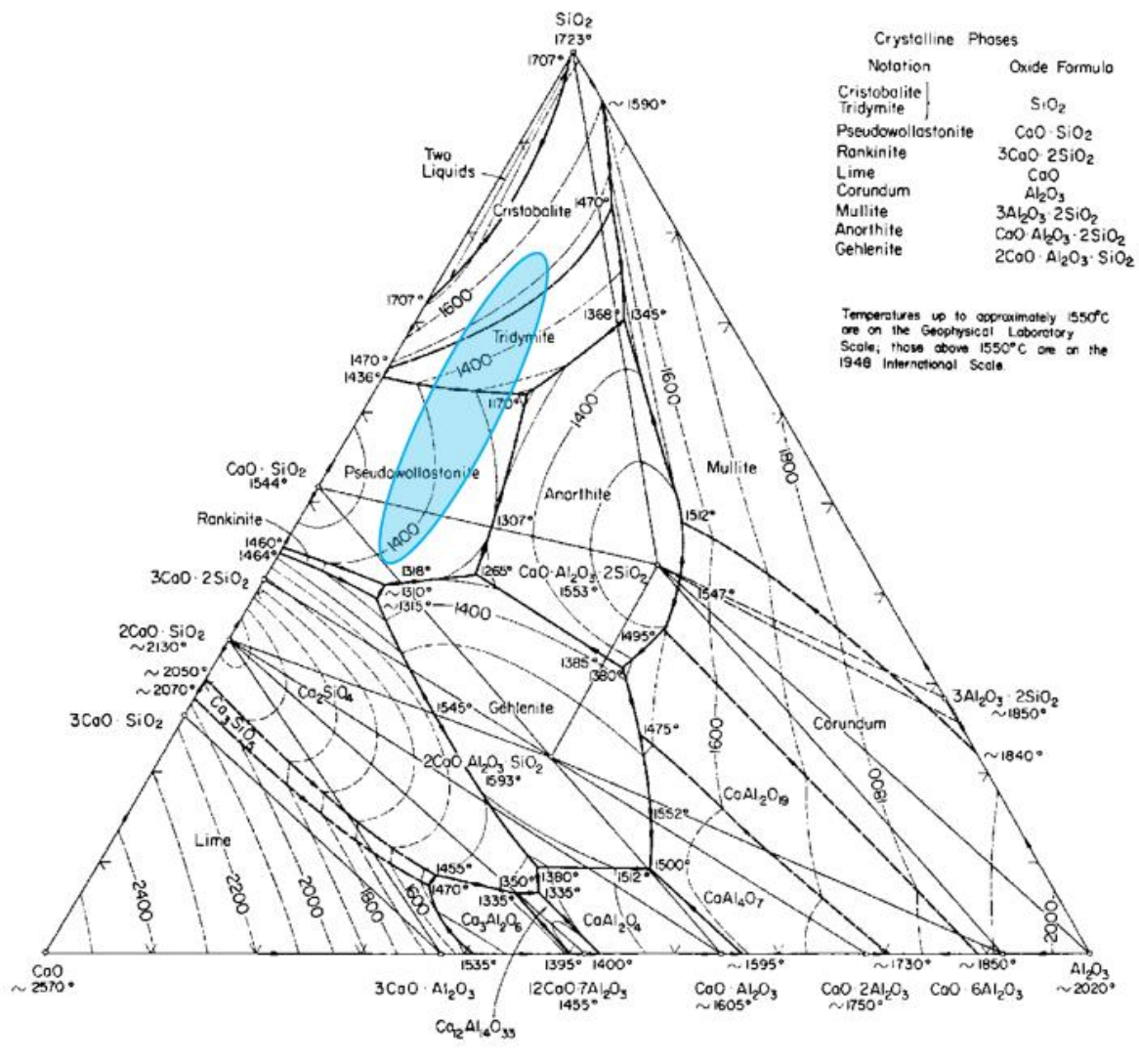


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio de fases ternario SiO₂-CaO-Al₂O₃ [72]

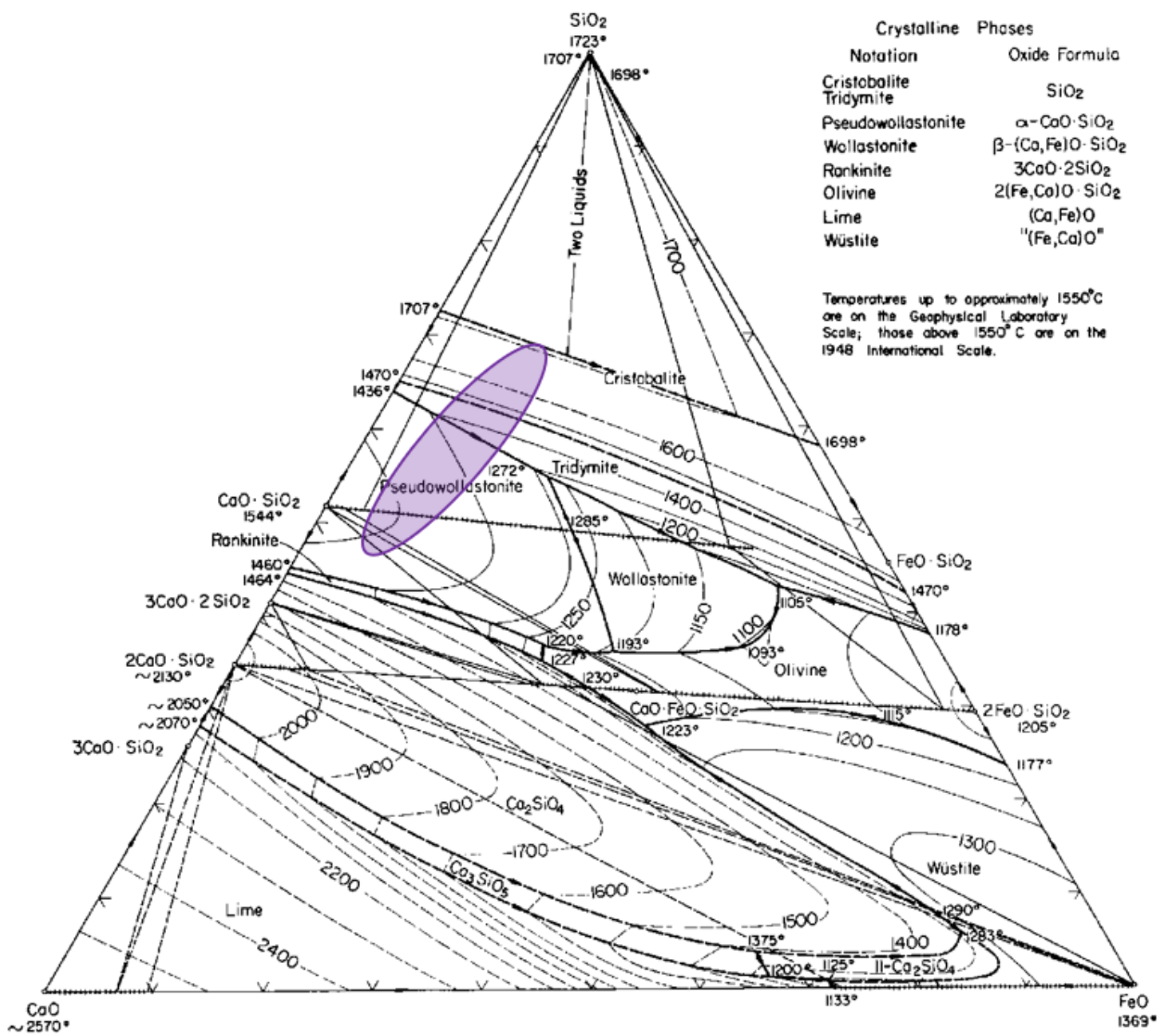


Figura 3.2. Diagrama de equilibrio de fases ternario SiO₂-CaO-Fe₂O₃ [73]

3.3. Fabricación de las probetas

En primer lugar, se mezclarán los residuos usados como materias primas en las proporciones determinadas por las formulaciones. Una vez mezclados homogéneamente, se separarán 10 gramos de formulación y se realiza un prensado del polvo en seco, obteniendo las probetas que se observan en la Figura 3.4. Para el prensado, el polvo se verterá en un molde y de manera progresiva se le aplicarán 10000 kgf con una prensa hidráulica manual Perkin-Elmer de 15 toneladas.

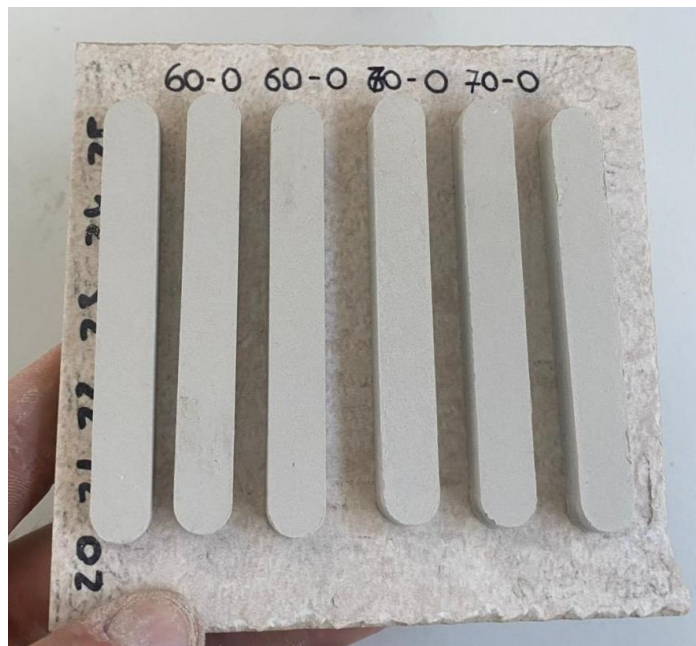


Figura 3.4. Probetas en verde

Finalmente se procederá al secado de la probeta y se tomarán las medidas que la caracterizan, largo, ancho, espesor y peso.

Se fabricarán las probetas de cada formulación, y éstas serán identificadas según la cantidad de GP (%wt) que contienen y la temperatura máxima de cocción utilizada en cada caso. Tomará la siguiente nomenclatura, XX-YY, siendo:

- XX: Porcentaje de GP, 60, 70 u 80.
- YY: Temperatura final de cocción, 00, para 1100 °C, 20, para 1120 °C y 40 para 1140 °C.

Es importante destacar que las probetas se sometieron a cocción agrupadas en 3 remesas, correspondiendo cada remesa a cada una de las temperaturas utilizadas. Se siguió este procedimiento con el objetivo de minimizar todo lo posible el consumo energético durante el desarrollo del trabajo.

3.4. Cocción de las probetas

El ciclo de cocción que se empleará viene determinado por la Figura 3.5 y se realizarán tres diferente, variando la temperatura final entre 1100 °C, 1120 °C y 1140 °C.

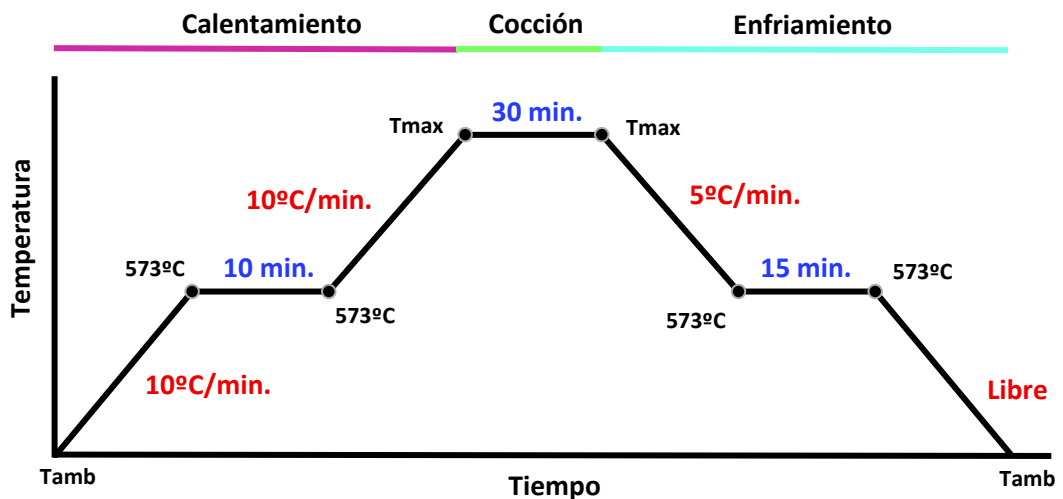


Figura 3.5. Ciclo de cocción de las probetas

- Calentamiento de 10 °C/min. desde la temperatura ambiente del laboratorio hasta 573 °C.
- Una vez alcanzados los 573 °C, se mantendrá durante 10 minutos, favoreciendo la transformación polimórfica de α -cuarzo (trigonal) a β -cuarzo (hexagonal), de mayor volumen y con mejor reactividad [58].
- A continuación, se calentará de nuevo hasta la temperatura máxima a 10 °C/min.
- Meseta de 30 minutos a la temperatura máxima de la remesa.
- Enfriamiento de 5 °C/min. hasta alcanzar de nuevo los 573 °C.

- De nuevo una meseta de 15 minutos en 573 °C. La meseta está enfocada en dar tiempo a que se produzca de manera correcta el cambio volumétrico y no se generen grietas.
- Finalmente, un enfriamiento libre hasta alcanzar de nuevo la temperatura ambiente.

Para llevar a cabo este ensayo se empleó un horno, modelo Nabertherm N607HR.

3.5. Ensayos de caracterización

Tras el horneado de las probetas (Figura 3.6), estas están listas para realizar los ensayos pertinentes que caracterizarán el material.

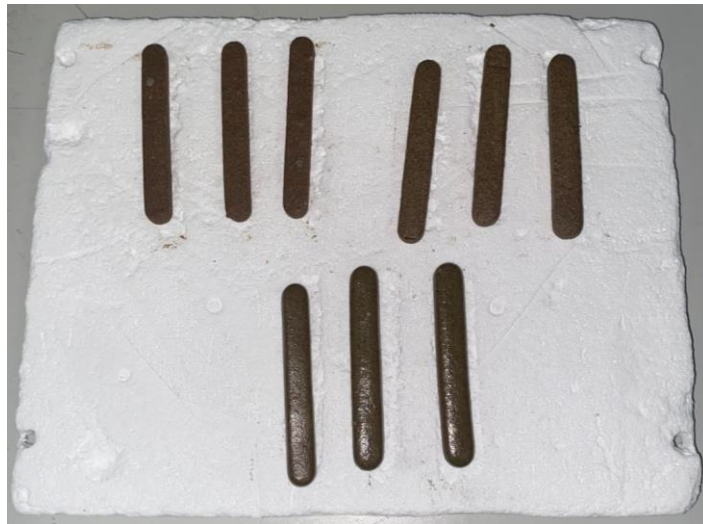


Figura 3.6. Probetas después del ciclo de cocción

3.5.1. Capacidad de absorción de agua, densidad y porosidad abierta

Los ensayos relativos a capacidad de absorción de agua, porosidad abierta y densidad aparente vienen caracterizados en la norma UNE-EN ISO 10545-3:2018 [53].

La absorción de agua de la probeta (CAA), la cual expresa el porcentaje de masa seca, se calcula con la siguiente ecuación:

$$CAA = 100 \times \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \quad (1)$$

Siendo m_1 , la masa de la probeta seca y m_2 , la masa de la probeta mojada.

La densidad aparente (B), viene descrita por el cociente entre la masa seca y el volumen exterior, incluyendo los poros.

$$B = \frac{m_1}{V} \quad (2)$$

Siendo m_1 , la masa de la probeta seca y V , el volumen exterior.

El valor del volumen de la pieza se obtuvo mediante el principio de Arquímedes donde el fluido de desplazamiento empleado fue el mercurio. Se llevo a cabo colocando el trozo del material con el que se obtuvo el valor de la masa seca, sobre un recipiente con mercurio, desalojando el volumen que ocupa, pesando el mercurio desalojado y conociendo su densidad obtenemos el volumen (V).

$$V = \rho_{Hg} * m_{Hg} \quad (3)$$

Siendo ρ_{Hg} , la densidad del mercurio y m_{Hg} , la masa de mercurio desalojada por el trozo de material.

La porosidad abierta (P), expresa la relación existente entre el volumen de poros abiertos y su volumen exterior. La expresión para su cálculo:

$$P = 100 \times \frac{(m_2 - m_1)}{V} = 100 \times \frac{V_0}{V} = CAA \times B \quad (4)$$

Siendo m_1 , la masa de la probeta seca, m_2 , la masa de la probeta mojada y V , el volumen exterior.

3.5.2. Difracción por rayos X

El ensayo por difracción de rayos X, nos permitirá evaluar de manera detallada y no destructiva las fases cristalinas que componen nuestro material, comprender las estructuras cristalinas que componen los materiales puede ayudar a interpretar cómo este se va a comportar y anticiparnos a las posibles aplicaciones que puede desempeñar en el mercado [67].

Este ensayo consiste en bombardear con un haz de rayos X la muestra correspondiente, cuando éste interactúa con el material, la luz se difracta y golpea en un detector. Esto produce un patrón de difracción donde se pueden observar las fases cristalinas del material [68].

La metodología empleada para llevar a cabo los ensayos se recoge en la norma UNE-EN 13925-1:2006 [54]. Antes de la realización del ensayo, se preparará el material haciendo una molienda de una porción de la probeta. Los datos de difracción se obtuvieron empleando ánodo de molibdeno o de cobre.

Con el ánodo de molibdeno se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker D8, operando en modo transmisión con radiación $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$). El equipo cuenta con un monocromador Johansson específico para Molibdeno, una rendija anti divergente de 2mm y rendijas Soller de $2,5^\circ$, tanto en el haz incidente como en el transmitido. La detección se realizó mediante un detector LYNXEYE XE con una apertura angular de 4° . Las medidas se realizaron de 1° a 35° (2θ) durante 32 minutos. El tubo trabajó a 50 kV y 50 mA.

Para el ánodo de cobre, se empleó empleando un difractómetro PANalytical EMPYREAN, usando radiación $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El sistema óptico del equipo cuenta con rendijas de divergencia y antivergencia que se fijaron a $0,5^\circ$ y $0,25^\circ$, se utilizaron rendijas Soller de 0,04 rad tanto en el haz incidente como en el difractado. Para la detección se hizo uso de un PIXcel 3D midiendo en modo 1D con la longitud activa al máximo. Las medidas se realizaron en el rango de 1° a 35° (2θ) durante 32 minutos, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$. El tubo trabajó a 50 kV y 50 mA. Las medidas se realizaron de 4° a 70° (2θ) durante 5 min, con un tamaño de paso de 0.0167° . El tubo trabajó a 45 kV y 40 mA y la muestra se giró a 10 rpm durante la medida.

3.5.3. Determinación de la resistencia a flexión simple

Para determinar la tensión de rotura del material, se realizará un ensayo de resistencia a la rotura por flexión a 4 puntos. Se seguirán las indicaciones incluidas en la norma UNE-EN ISO 10545-4:2019 [51] y el equipo empleado fue el AUTOTEST / CIB desarrollado por Ibertest. A continuación, se incluye un esquema aproximado de cómo se llevó a cabo el ensayo (Figura 3.7):

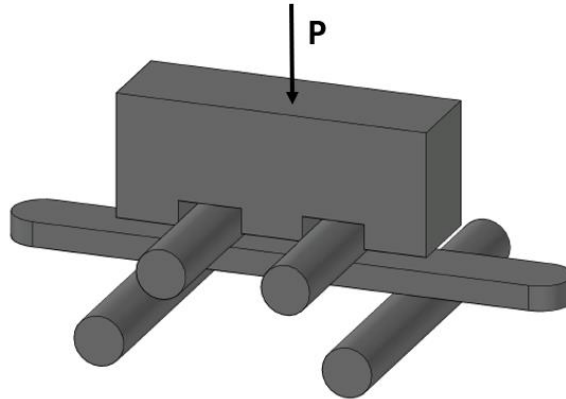


Figura 3.7. Esquema del ensayo de flexión simple

Una vez obtenido el valor de la fuerza (N), se calculará la tensión de rotura (N/mm^2) con la siguiente formula:

$$\sigma_r = \frac{3}{2} \times \frac{P \times (L_1 - L_2)}{w \times d^2} \quad (5)$$

Las variables de la ecuación 1 vienen determinadas por las siguientes magnitudes (Figura 3.8 y Figura 3.9):

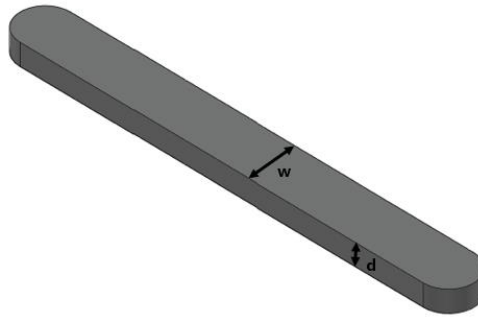


Figura 3.8. Magnitudes características de la probeta

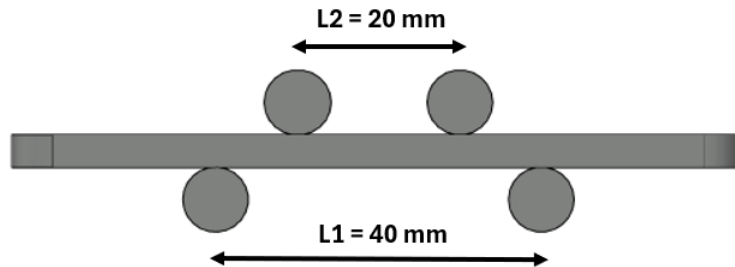


Figura 3.9. Valores de L_1 y L_2 en el ensayo

3.5.4. Determinación de la dureza del material

El valor de la dureza del material se determinó mediante el ensayo de dureza de Vickers, en el que a través de la aplicación de una carga controlada sobre la superficie del material con un indentador de diamante se obtiene una huella con forma rómbica. Para el correcto desarrollo del ensayo se preparó la superficie con un pulido y se tomaron valores representativos repartidos a lo largo de la superficie del material tal como se indica en la noma correspondiente.

El ensayo de dureza se realizó utilizando un microdurómetro Matsuzawa MXT70, equipado con un microscopio óptico de reflexión con aumentos de 100x y 400x, así como un visor con medidor de longitudes por desplazamiento de barras paralelas, que ofrece una precisión de hasta 100 nm. La prueba se llevó a cabo aplicando una carga de 1 kgf con un tiempo de mantenimiento de 40 segundos.

La longitud de la diagonal del cuadrado de la huella junto con el valor de la fuerza aplicada nos permite obtener el valor de la dureza de Vickers (HV). Este valor viene caracterizado por la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{1,8544 \times P}{d^2} \quad (6)$$

Siendo P, la fuerza aplicada en kgf y d es la diagonal media en mm.

El ensayo se realizó en base a lo dispuesto en la norma UNE-EN 843-4:2005 [52].

Capítulo 4

Resultados y discusión

Las probetas fabricadas se han sometido a diversos ensayos para caracterizarlas físicoquímica y mecánicamente. Para analizar el comportamiento del material, los valores se compararán en función de la composición, es decir, cómo afecta la variación de la cantidad de lodo de corte de granito y de cáscara de huevo para cada ciclo de cocción y en función de la temperatura final de cocción, que nos facilitará la determinación de los rangos de temperaturas óptimos para favorecer la sinterización de cada formulación.

4.1. Capacidad de absorción de agua, densidad y porosidad abierta

En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de capacidad de absorción de agua, densidad y el cálculo de porosidad abierta. Estos ensayos permitirán clasificar los materiales obtenidos y predecir su comportamiento mecánico, al estar directamente relacionados con éste.

4.1.1. Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua (CAA) depende de la porosidad que presenta el material, tanto de la cantidad de poros como de sus interconexiones. Los resultados obtenidos en este ensayo pueden ser útiles para predecir el comportamiento mecánico de las cerámicas (Tabla 4.1).

Las tendencias descritas por los resultados obtenidos se incluyen en las Figura A.1 y Figura A.2, en el apartado de Anexos al final del documento.

A continuación, se encuentran tabulados los resultados obtenidos de CAA, así como la clasificación de los materiales obtenidos según se describe en la norma UNE-EN 14411:2016 [69], denominándose éstas en base al método de moldeo utilizado (prensado en seco, B) y la capacidad de absorción de agua que presentan.

Las formulaciones con contenido 70 % GP a 1100 °C y 80 % GP a 1100 °C y 1120 °C se encuentran por debajo del 0,5 % de CAA, característico de gres porcelánico, que se corresponde con el grupo BIa. El resto de las formulaciones se pueden clasificar como grupos BIb y BIIa, por lo que todas ellas presentan valores de CAA por debajo del 6 %, característico de gres.

Esta clasificación, refleja que, en base a su impermeabilidad, el material que se ha fabricado podría competir o incluso sustituir a cerámicas comerciales.

Tabla 4.1. Capacidad de absorción de agua (%) y clasificación según normativa [69].

BIa: CAA < 0,5 %; BIb: 0,5 % < CAA < 3%; BIIa: 3 % < CAA < 6 %;

BIIb: 6 % < CAA < 10 %; BIII: CAA > 10 %

Temperatura (°C)	1100	1120	1140
60% GP	4,30	0,81	4,35
70% GP	0,37	0,81	5,75
80% GP	0,12	0,29	0,65


 BIa BIb BIIa BIIb BIII

Se puede observar que cuando aumenta el contenido de lodo de corte tiende a reducirse la CAA. Este comportamiento viene influenciado por el efecto conjunto de las distintas materias primas utilizadas en la formulación.

El contenido de CaCO₃, proporcionado por la cáscara de huevo, puede ser la causa del aumento de la absorción de agua en el material, esto se debe a que este óxido es un modificador de la fase líquida durante la sinterización. Además de los gases generados por la descomposición del carbonato, el CaO resultante rompe la conectividad en la red de sílice haciendo más líquido el material fundido. Esto provoca una mayor sinterización y, por tanto, mayor cantidad de gases, formando de esta manera poros. Una reducción excesiva de la viscosidad puede provocar que los poros crezcan demasiado interconectándose entre sí, dando lugar a porosidad abierta y consecuentemente que el material absorba agua más fácilmente.

La influencia de la cantidad de cáscara de huevo y el aumento de la CAA, se ha observado en otros estudios similares, no solo en estudios de cerámicas, sino que también ha provocado efectos similares en el fraguado de hormigones [20, 70].

Así mismo, cuando la cantidad de CaO disminuye, la presencia de mayor cantidad de fundentes procedentes del lodo de corte durante la sinterización incrementa las cantidades de fase líquida. Esta fase líquida penetra por los poros sellándolos, reduciendo así la porosidad abierta y por lo tanto dificultando la penetración del agua en el interior de los poros, reflejando así una disminución en CAA [20].

Por otro lado, el aumento de la CAA está directamente relacionado con la temperatura, observándose que un aumento de ésta tiende a elevar los resultados de CAA en el rango estudiado. En general, la temperatura provoca una mayor formación de fase vítrea, lo que ayudaría a reducir la capacidad del agua para adentrarse en el material, pero al mismo tiempo es también responsable de una mayor generación de gases debido al aumento de reacciones que se producirán en la pasta, que se ven favorecidas por la temperatura.

Los resultados obtenidos nos llevan a pensar que la temperatura óptima para las formulaciones estudiadas estaría en torno a los 1100 °C (o incluso por debajo de ésta) en los casos de 70 % y 80 % GP y 1120 °C para el caso de 60 % GP.

En aquellos casos en que se han obtenido materiales con características de gres porcelánico, es posible determinar la temperatura de desvitrificación (Tabla 4.2), es decir, la temperatura por debajo de la cual se obtiene este tipo de materiales. Es importante tener en cuenta que la temperatura de vitrificación estará por debajo de la temperatura mínima utilizada en este trabajo.

Tabla 4.2. Temperatura de desvitrificación de las formulaciones

	70% GP	80% GP
Temperatura de desvitrificación (°C)	1106	1132

4.1.2. Densidad total

Una vez estudiada la CAA, se puede verificar la relación inversa que presenta con la densidad del material (Tabla 4.3). Esto se debe a que cuando aumenta la densificación del material, la porosidad abierta se ve reducida y, por tanto, la capacidad del agua para introducirse en el material es menor.

Las tendencias descritas por los resultados obtenidos se incluyen en las Figura A.3 y Figura A.4, en el apartado de Anexos al final del documento.

Tabla 4.3. Densidad total de los materiales obtenidos (g/cm³)

Temperatura (°C)	1100	1120	1140
60% GP	2,06	2,27	1,74
70% GP	2,14	1,81	1,52
80% GP	1,98	1,85	1,62

La cantidad de CaCO₃ en las formulaciones cerámicas presenta un doble efecto que supone diferencias notables en el comportamiento final del producto resultante. Cuando la proporción está en porcentajes de 5-15 %wt, como consecuencia de la descomposición del CaCO₃ de la cáscara de huevo se genera CO₂, que da lugar a la aparición de poros en el material, disminuyendo su densidad [55, 70]. Sin embargo, si el contenido aumenta al 15-25 %wt, rangos en los que se encuentran las formulaciones fabricadas, las tendencias se invierten, debido a que en este caso el efecto fundente del CaO, domina sobre el del CO₂ liberado y favoreciendo la formación de fase vítrea, aumentando la densidad del material final [64].

Se puede observar como la tendencia de los resultados obtenidos es ascendente conforme disminuye el porcentaje de lodo de corte, o lo que es lo mismo, aumenta la cantidad de cáscara de huevo.

Respecto al comportamiento en función de la temperatura, con el aumento de ésta la densidad disminuye y por lo tanto la porosidad aumenta, este comportamiento se ha visto reflejado en ensayos similares [55, 70, 71]. Esto se debe a que el efecto generador de poros producido por la liberación de gases es superior al de cierre de éstos y sus interconexiones que supone el aumento de fase vítrea. Con el aumento de temperatura el calcín de vidrio actúa en los límites de grano facilitando la sinterización y, por tanto, generando una mayor cantidad de gases provenientes de las reacciones producidas, lo que explicaría la disminución de densidad al elevar la temperatura de cocción.

4.1.3. Porosidad abierta

Los valores de porosidad abierta mostrados en la Tabla 4.4 han sido calculados a partir de los resultados de CAA y densidad, y permiten unificar ambos parámetros ofreciendo de esta manera una visión más concreta de la estructura porosa del material.

Las tendencias descritas por los resultados obtenidos se incluyen en las Figura A.5 y Figura A.6, en el apartado de Anexos al final del documento.

Tabla 4.4. Valores de porosidad abierta (%)

Temperatura (°C)	1100	1120	1140
60% GP	8,85	1,85	7,54
70% GP	0,79	1,46	8,73
80% GP	0,23	0,55	1,05

Puede observarse que los valores obtenidos de porosidad abierta presentan una tendencia similar a la que se encontraba en los resultados de CAA, esta similitud en las tendencias es algo común en este tipo de ensayos [13, 57, 64, 65], ya que ambas propiedades están directamente relacionadas.

Los resultados son coherentes con el análisis de las propiedades anteriores. La generación de gases en las diferentes reacciones que se producen en la pasta cerámica durante la cocción conlleva la aparición de porosidad. Por tanto, el aumento de temperatura y un mayor contenido de cáscara de huevo en la formulación suponen un aumento general de la porosidad en los materiales fabricados. Esto demuestra que tanto el control de las formulaciones como las temperaturas de sinterización juegan un papel fundamental en la estructura porosa final de la cerámica.

Al igual que se observó anteriormente, los mejores resultados para las formulaciones con 70 % y 80 % de lodo de corte se obtienen a 1100 °C y para el 60 % GP, se obtiene a 1120 °C.

4.2. Difracción por rayos X

Los ensayos de difracción por rayos X se han realizado con la intención de observar la influencia tanto de la composición como de la temperatura, por lo que se han seleccionado las probetas con un 60 % de lodo de corte de granito horneadas a 1100 °C y 1140 °C (Figura 4.1 y Figura 4.2) y con un 80 % horneada a 1100 °C (Figura 4.3).

Los resultados arrojados en la difracción por rayos X, reflejan la formación de las fases cristalinas que se observan en los diagramas ternarios comentados en el apartado 3.2. Las fases más predominantes encontradas en las probetas 60-00, 60-40 y 80-00, son cuarzo, wollastonita y, en menor medida, anortita y magnetita.

Respecto a las formulaciones con un 60 % de lodo de corte de granito, se puede observar como fase dominante la wollastonita (CaSiO_3), esto es debido a la reacción entre los óxidos de calcio, aportados por la cáscara de huevo y el sílice y silicatos presentes en

Las tendencias descritas por los resultados obtenidos se incluyen en las Figura A.7 y Figura A.8, en el apartado de Anexos al final del documento.

Tabla 4.5. Resistencia a la rotura por flexión simple (N/mm²)

Temperatura (°C)	1100	1120	1140
60% GP	42,68	45,63	27,85
70% GP	52,50	26,29	16,89
80% GP	46,18	25,88	24,01

Se puede observar un descenso de la resistencia con el aumento de la temperatura, esto sugiere que la temperatura de sinterización de las formulaciones se encuentra, tal como se describió anteriormente, en el rango inferior de las usadas en este trabajo.

Como se ha comentado anteriormente (Apartado 4.1), se ve reflejado el efecto negativo de la estructura porosa de los materiales obtenidos en la resistencia a flexión, o, dicho de otra forma, la densificación del material afecta directamente a la resistencia reduciendo el número de iniciadores de grietas que dan lugar a la fractura. Se puede concluir que con la reducción de la densidad del material la resistencia a flexión disminuye [57].

En estudios similares con GP, se han obtenido tendencias similares en los rangos de temperatura entre 1100 °C y 1140 °C para formulaciones con un 60 % de GP. En las formulaciones con mayor contenido de GP los resultados parecen sugerir que la temperatura óptima de sinterización podría estar por debajo de los 1100 °C [57].

En cuanto a cómo afecta la cantidad de ES en este ensayo, se puede interpretar que, a mayor cantidad de ES, mejora la resistencia a flexión. Se han encontrado comportamientos similares en otros estudios, donde para contenidos de entre 10 %wt y 15 %wt de este residuo, la resistencia a flexión disminuye respecto a aquellas formulaciones con un contenido superior al 20 %wt. Los motivos de este cambio en la resistencia se pueden asociar, por un lado, a la formación de una fase vítrea que favorece a la densificación del material, haciendo este más compacto, por lo tanto, reduciendo la porosidad y el número de defectos iniciadores de grietas. Por otro lado, el aporte adicional de CaO favorece la formación de wollastonita (CaSiO₃) y anortita (CaAl₂Si₂O₈), fases con elevada resistencia mecánica [64].

Las muestras que presentan valores de resistencia a la rotura por flexión muy superiores a los establecidos como requisito en la norma UNE-EN 14411 según su CAA [69], pueden ser clasificadas de la siguiente manera: las formulaciones 70-00 y 80-00

tienen características de gres porcelánico y 60-00, 60-20 y 60-40 presentan características de gres. La formulación más resistente ha sido 70-00, con una tensión de 52,50 MPa.

4.4. Dureza del material

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de dureza de las distintas muestras. La dureza de un material está directamente relacionada con su resistencia, sin embargo, al haberse realizado medidas de microdureza, los resultados obtenidos son locales y no tienen por qué presentar esta relación.

Las tendencias descritas por los resultados obtenidos se incluyen en las Figura A.9 y Figura A.10, en el apartado de Anexos al final del documento.

Tabla 4.6. Dureza de Vickers (kgf/mm^2)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1100	1120	1140
60% GP	275,90	420,14	544,24
70% GP	427,36	494,86	623,60
80% GP	532,18	515,06	744,30

Puede observarse como con el aumento de temperatura la tendencia en los valores de dureza es ascendente, lo que parece contradecir los resultados de resistencia a la rotura por flexión. Esto se debe a que se encuentra a que cuando la temperatura aumenta se genera una mayor cantidad de fase vítrea, muy dura, que tiende a encontrarse principalmente en la superficie de la probeta, donde se han realizado las microindentaciones (Figura 4.4).

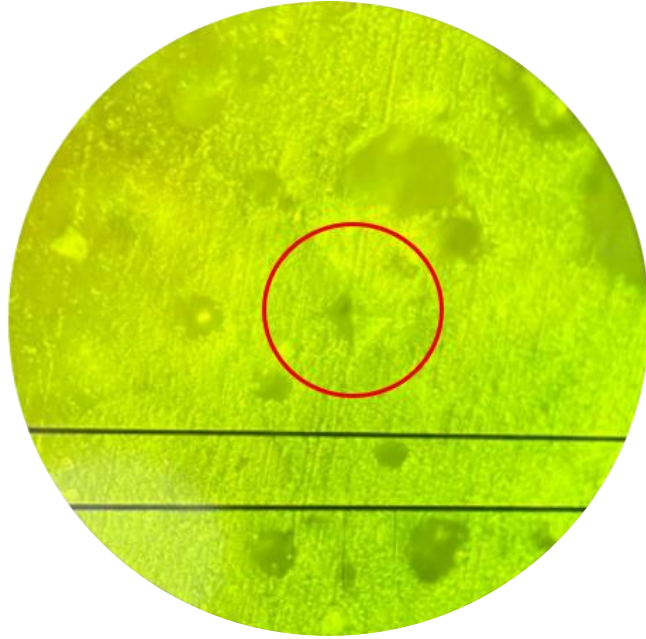


Figura 4.4. Microindentación en la superficie de la probeta

Una lectura similar puede hacerse respecto a la influencia de la composición, cuanto mayor es el contenido en GP, y por tanto mayor cantidad de fundentes hay en la muestra, mayor es la dureza que presenta el material.

Otro de los factores determinantes en los valores de dureza obtenidos es la porosidad del material, ya que la presencia de poros colindantes a los puntos de indentación puede reducir los valores obtenidos de dureza por colapso de la estructura. Se puede observar una relación directa entre la tendencia que presenta la dureza y los resultados de porosidad presentados anteriormente para las distintas muestras.

Capítulo 5

Conclusiones

Se ha demostrado que es posible fabricar materiales cerámicos de alta resistencia mecánica a partir de residuos industriales o alimentarios, en este caso, lodo de corte de granito, cáscara de huevo y calcín de vidrio.

Se ha determinado que los materiales cerámicos fabricados presentan las fases cristalinas mayoritarias cuarzo y wollastonita, ambas con altas prestaciones mecánicas. La presencia de magnetita supone una prueba del posible comportamiento ferromagnético de los materiales cerámicos obtenidos.

Algunas de las formulaciones estudiadas se pueden clasificar dentro de los grupos cerámicos de gres y gres porcelánico, lo que demuestra el alto grado de sinterización de las muestras. Destaca la formulación 70-00, con una tensión de rotura de 52,50 MPa.

Se ha demostrado la posibilidad de fabricar materiales cerámicos con propiedades similares a gres y gres porcelánico utilizando temperaturas de cocción inferiores a las usadas generalmente para obtener este tipo de materiales, haciendo el proceso más eficiente energéticamente y reduciendo así el coste económico y el impacto ambiental.

Estos resultados confirman la viabilidad de emplear materiales sostenibles para la fabricación de materiales cerámicos con estándares de calidad similares a las cerámicas tradicionales.

De esta manera no solo se obtiene un material con un gran valor en el mercado, sino que además es posible valorizar residuos que suponen un problema para el medioambiente o la salud pública, siguiendo los objetivos de circularidad marcados por la unión europea y abre las puertas al desarrollo de una industria cerámica más sostenible, eficiente y comprometida con la reducción del impacto ambiental.

Capítulo 6

Referencias bibliográficas

- [1] E. C. D.-G. for C. Action, *Going climate-neutral by 2050 – A strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate-neutral EU economy*. Publications Office, 2019. doi: doi/10.2834/02074.
- [2] S. S. Hossain y P. K. Roy, «Sustainable ceramics derived from solid wastes: a review», *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 8, n.º 4, pp. 984-1009, 2020, doi: 10.1080/21870764.2020.1815348/ASSET/CD1D5DB0-4A1C-4268-8B6D-A5243FDC8EF8/ASSETS/IMAGES/TACE_A_1815348_F0008_OC.JPG.
- [3] R. Yang *et al.*, «Fabricating eco-friendly foamed ceramics for building materials by reusing fly ash», *Journal of Building Engineering*, vol. 111, p. 113653, oct. 2025, doi: 10.1016/J.JOBE.2025.113653.
- [4] G. A. Benedet *et al.*, «Development of eco-friendly clay ceramics using rice husk ash as a secondary mineral source of quartz», *Mater Today Commun*, vol. 38, p. 108103, mar. 2024, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2024.108103.
- [5] «Ceramic composition and properties | Types, Characteristics & Uses | Britannica». Accedido: 21 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.britannica.com/technology/ceramic-composition-and-properties?utm_source=chatgpt.com
- [6] A. W. Vieira *et al.*, «Life cycle assessment in the ceramic tile industry: a review», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 23, pp. 3904-3915, mar. 2023, doi: 10.1016/J.JMRT.2023.02.023.
- [7] K. Nazari, P. Tran, P. Tan, A. Ghazlan, T. D. Ngo, y Y. M. Xie, «Advanced manufacturing methods for ceramic and bioinspired ceramic composites: A review», *Open Ceramics*, vol. 15, p. 100399, sep. 2023, doi: 10.1016/J.OCERAM.2023.100399.
- [8] J. García-Ten *et al.*, «Critical raw materials in the global high-throughput ceramic industry», *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 39, p. e00832, abr. 2024, doi: 10.1016/J.SUSMAT.2024.E00832.

- [9] «Cluster del Granito». Accedido: 25 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.piedra.online/cluster-del-granito>
- [10] «Mercado de Granito, Tamaño, Cuota, Analisis 2025-2034». Accedido: 25 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.informesdeexpertos.com/informes/mercado-de-granito>
- [11] «Extracción de granito en Santa Comba». Accedido: 26 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.canteiradamina.es/granito>
- [12] «550tph CDE Sand Washing Plant installed for Granite in Utah | CDE». Accedido: 26 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.cdgroup.com/us/about/case-studies/granite>
- [13] B. Ngayakamo, A. Bello, y A. P. Onwualu, «Valorization of granite waste powder as a secondary flux material for sustainable production of ceramic tiles», *Cleaner Materials*, vol. 4, p. 100055, jun. 2022, doi: 10.1016/J.CLEMA.2022.100055.
- [14] C. M. F. Vieira, T. M. Soares, R. Sánchez, y S. N. Monteiro, «Incorporation of granite waste in red ceramics», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 373, n.º 1-2, pp. 115-121, may 2004, doi: 10.1016/J.MSEA.2003.12.038.
- [15] M. A. Rashwan, T. M. Al - Basiony, A. O. Mashaly, y M. M. Khalil, «Behaviour of fresh and hardened concrete incorporating marble and granite sludge as cement replacement», *Journal of Building Engineering*, vol. 32, p. 101697, nov. 2020, doi: 10.1016/J.JOBE.2020.101697.
- [16] E. Surra *et al.*, «Technical, Environmental, and Cost Assessment of Granite Sludge Valorisation», *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 13, n.º 7, p. 4513, abr. 2023, doi: 10.3390/APP13074513/S1.
- [17] Y. Li, A. H. Sharaai, S. Ma, W. Wafa, Z. He, y L. A. Ghani, «Quantification of Carbon Emission and Solid Waste from Pottery Production by Using Life-Cycle Assessment (LCA) Method in Yunnan, China», *Processes 2022, Vol. 10, Page 926*, vol. 10, n.º 5, p. 926, may 2022, doi: 10.3390/PR10050926.
- [18] L. Ruivo, M. Russo, R. Lourenço, y D. Pio, «Energy management in the Portuguese ceramic industry: Analysis of real-world factories», *Energy*, vol. 237, p. 121628, dic. 2021, doi: 10.1016/J.ENERGY.2021.121628.
- [19] A. M. E. Khalil, A. P. M. Velenturf, M. Ahmadinia, y S. Zhang, «Context Analysis for Transformative Change in the Ceramic Industry», *Sustainability 2023, Vol. 15, Page 12230*, vol. 15, n.º 16, p. 12230, ago. 2023, doi: 10.3390/SU151612230.

- [20] M. A. Rashwan y Z. A. Abd El-Shakour, «Low-cost, highly-performance fired clay bodies incorporating natural stone sludge: Microstructure and engineering properties», *Cleaner Waste Systems*, vol. 3, p. 100041, dic. 2022, doi: 10.1016/J.CLWAS.2022.100041.
- [21] «La producción mundial de huevos sigue aumentando a una media del 3 % anual | Comisión Internacional del Huevo». Accedido: 28 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.worldeggorganisation.com/es/resource/global-egg-production-continues-to-increase-at-an-average-of-3-per-year/>
- [22] «El huevo, el alimento fresco que más ha crecido en 2024, con un 2,9% en valor y volumen anuales». Accedido: 28 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.revistaaral.com/texto-diario/mostrar/5358702/huevo-alimento-fresco-crecido-2024-29-valor-volumen-anuales>
- [23] E. S. Bhagavatheswaran *et al.*, «The Taste of Waste: The Edge of Eggshell Over Calcium Carbonate in Acrylonitrile Butadiene Rubber», *J Polym Environ*, vol. 27, n.º 11, pp. 2478-2489, nov. 2019, doi: 10.1007/S10924-019-01530-Y/FIGURES/11.
- [24] D. Cree y A. Rutter, «Sustainable Bio-Inspired Limestone Eggshell Powder for Potential Industrialized Applications», *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 3, n.º 5, pp. 941-949, may 2015, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.5B00035.
- [25] «Cómo es la granja de huevos china más grande del mundo». Accedido: 28 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://masp.lmneuquen.com/ganaderia/como-es-la-granja-huevos-china-mas-grande-del-mundo-n1139319>
- [26] B. Ngayakamo y A. P. Onwualu, «Recent advances in green processing technologies for valorisation of eggshell waste for sustainable construction materials», *Heliyon*, vol. 8, n.º 6, p. e09649, jun. 2022, doi: 10.1016/J.HELIYON.2022.E09649.
- [27] I. S. Vilarinho, E. Filippi, y M. P. Seabra, «Development of eco-ceramic wall tiles with bio-CaCO₃ from eggshells waste», *Open Ceramics*, vol. 9, p. 100220, mar. 2022, doi: 10.1016/J.OCERAM.2022.100220.
- [28] M. C. Amaral, F. B. Siqueira, A. Z. Destefani, y J. N. F. Holanda, «Soil–cement bricks incorporated with eggshell waste», *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Waste and Resource Management*, vol. 166, n.º 3, pp. 137-141, ago. 2013, doi: 10.1680/WARM.12.00024.

- [29] F. De y I. Bogotá, «ESTUDIO DE PRE FACTIBILIDAD PARA LA PRODUCCIÓN Y COMERCIALIZACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO A».
- [30] G. PÉREZ, J. GUZMAN, K. DURAN, J. RAMOS, y V. ACHA, «Aprovechamiento de las cascaras de huevo en la fortificación de alimentos», *Revista Ciencia, Tecnología e Innovación*, vol. 16, n.º 18, pp. 29-38, 2018, Accedido: 28 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-87872018000200003&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [31] J. Ayawanna, N. Kingnoi, y N. Laorodphan, «A feasibility study of egg shell-derived porous glass–ceramic orbital implants», *Mater Lett*, vol. 241, pp. 39-42, abr. 2019, doi: 10.1016/J.MATLET.2019.01.040.
- [32] M. Safiuddin, S. N. Raman, y M. Zain, «Effect of Different Curing Methods on the Properties of Microsilica Concrete», *Aust J Basic Appl Sci*, vol. 1, pp. 87-95, sep. 2007.
- [33] F. Riza, I. Abdul Rahman, y A. Zaidi, «A brief review of Compressed Stabilized Earth Brick (CSEB)», en *CSSR 2010 - 2010 International Conference on Science and Social Research*, sep. 2011, pp. 999-1004. doi: 10.1109/CSSR.2010.5773936.
- [34] «Eggshell Powder Fertilizer – Organic Calcium for Plants – Moji Mall». Accedido: 28 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://mojimall.pk/products/eggshell-powder?srsltid=AfmBOoprTEb2TZXgzV5I4Pokv05Nm0Gbha8U9C5WdeUjeU5soztUXDIV>
- [35] «Aplicaciones del vidrio – Vidrio España». Accedido: 28 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.vidrio.org/el-vidrio-en-la-sociedad/aplicaciones-del-vidrio/>
- [36] «Glass Alliance». Accedido: 26 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://glassallianceeurope.eu/>
- [37] C. Real Baek, H. D. Kim, y Y.-C. Jang, «Exploring glass recycling: Trends, technologies, and future trajectories», *Environ. Eng. Res*, vol. 30, n.º 3, p. 240241, 2025, doi: 10.4491/eer.2024.241.
- [38] «España vuelve a superar el millón de toneladas de envases de vidrio recuperadas pese a las notables diferencias existentes entre regiones | Ecovidrio». Accedido: 26 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.ecovidrio.es/resultados-reciclaje-envases-vidrio-espana-2024>

- [39] Mitch Jacoby, «The sensors that make glass recycling possible», *C&EN Global Enterprise*, vol. 99, n.º 28, pp. 22-27, ago. 2021, doi: 10.1021/CEN-09928-COVER.
- [40] «El año del vidrio: un material básico, tecnológico y sostenible | Oficina de Transferencia de Conocimiento». Accedido: 28 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.ucm.es/otri/noticias-ano-internacional-vidrio-ucm>
- [41] P. Maingam, U. Wangrakdiskul, N. Piyarat, P. Maingam, U. Wangrakdiskul, y N. Piyarat, «Potential of alternative waste materials: rice husk ash and waste glass cullet with boric acid addition for low-fired unglazed tiles», *AIMS Materials Science* 2021 2:283, vol. 8, n.º 2, pp. 283-300, 2021, doi: 10.3934/MATERSCI.2021019.
- [42] M. Kolářová *et al.*, «The effect of application of waste glass cullet as a filler in a cleaner production of magnesium oxychloride cement composites», *Constr Build Mater*, vol. 482, p. 141649, jul. 2025, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2025.141649.
- [43] Ł. Gołek, «New insights into the use of glass cullet in cement composites - Long term examinations», *Cem Concr Compos*, vol. 133, p. 104673, oct. 2022, doi: 10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104673.
- [44] J. xin Lu, Z. hua Duan, y C. S. Poon, «Fresh properties of cement pastes or mortars incorporating waste glass powder and cullet», *Constr Build Mater*, vol. 131, pp. 793-799, ene. 2017, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.11.011.
- [45] R. K. Dhir, J. de Brito, G. S. Ghataora, y C. Q. Lye, «Use of Glass Cullet in Ceramics and Other Applications», *Sustainable Construction Materials*, pp. 327-387, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-100984-0.00009-6.
- [46] S. N. Syed Yaacob, F. M. Noor, M. R. Sahar, S. H. Sayadi, E. S. Sazali, y S. Maisarah Aziz, «Physical properties of cullet-clay glass ceramic containing titanium nitride», *Mater Today Proc*, vol. 66, n.º P10, pp. 4010-4014, ene. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2022.04.949.
- [47] G. A. Blengini, M. Busto, M. Fantoni, y D. Fino, «Eco-efficient waste glass recycling: Integrated waste management and green product development through LCA», *Waste Management*, vol. 32, n.º 5, pp. 1000-1008, may 2012, doi: 10.1016/J.WASMAN.2011.10.018.
- [48] R. V. Silva, J. de Brito, C. Q. Lye, y R. K. Dhir, «The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review», *J Clean Prod*, vol. 167, pp. 346-364, nov. 2017, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.08.185.

- [49] K. C. P. Faria y J. N. F. Holanda, «Thermal behavior of ceramic wall tile pastes bearing solid wastes», *J Therm Anal Calorim*, vol. 123, n.º 2, pp. 1119-1127, feb. 2016, doi: 10.1007/S10973-015-5039-5/METRICS.
- [50] F. Matteucci, M. Dondi, y G. Guarini, «Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles», *Ceram Int*, vol. 28, n.º 8, pp. 873-880, ene. 2002, doi: 10.1016/S0272-8842(02)00067-6.
- [51] AENOR, «UNE-EN ISO 10545-4:2019. Baldosas cerámicas. Parte 4: Determinación de la resistencia a la flexión y de la fuerza de rotura.», Madrid, 2019. Accedido: 27 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0054480>
- [52] AENOR, «UNE-EN 843-4:2005. Cerámicas técnicas avanzadas. Cerámicas monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Parte 4: Ensayos de dureza Vickers, Knoop y Rockwell superficial. (Ratificada por AENOR en julio de 2005.)», 2005. Accedido: 22 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0033867>
- [53] AENOR, «UNE-EN ISO 10545-3:2018. Baldosas cerámicas. Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente, y de la densidad aparente. », 2018. Accedido: 27 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0060294>
- [54] AENOR, «UNE-EN 13925-1:2006. Ensayos no destructivos. Difracción de rayos X aplicada a materiales policristalinos y amorfos Parte 1: Principios generales.», 2006. Accedido: 27 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0035476>
- [55] J. Zhou, C. Liu, y J. Lu, «Influence of Ca(OH)₂ modification on the pore structure and properties of porous glass-ceramics stepwise sintered from granite sludge», *Constr Build Mater*, vol. 429, p. 136436, may 2024, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136436.
- [56] Y. Luo, S. Bao, S. Liu, Y. Zhang, S. Li, y Y. Ping, «Enhancing reactivity of granite waste powder toward geopolymer preparation by mechanical activation», *Constr Build Mater*, vol. 414, p. 134981, feb. 2024, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.134981.
- [57] J. Lu, Y. Li, C. Zou, Z. Liu, y C. Wang, «Effect of sintering additives on the densification, crystallization and flexural strength of sintered glass-ceramics from

- waste granite powder», *Mater Chem Phys*, vol. 216, pp. 1-7, sep. 2018, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.02.053.
- [58] M. Isabel González Triviño, «Valorización de residuos industriales y urbanos mediante la producción de materiales cerámicos ferrimagnéticos con alta resistencia mecánica». [En línea]. Disponible en: <https://orcid.org/0000-0002-0012-2425>
- [59] D. L. Whitney y B. W. Evans, «Abbreviations for names of rock-forming minerals», *American Mineralogist*, vol. 95, n.º 1, pp. 185-187, 2010, doi: 10.2138/AM.2010.3371.
- [60] M. S. Tizo *et al.*, «Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution», *Sustainable Environment Research*, vol. 28, n.º 6, pp. 326-332, nov. 2018, doi: 10.1016/J.SERJ.2018.09.002.
- [61] M. Waheed *et al.*, «Channelling eggshell waste to valuable and utilizable products: A comprehensive review», *Trends Food Sci Technol*, vol. 106, pp. 78-90, dic. 2020, doi: 10.1016/J.TIFS.2020.10.009.
- [62] M. Baláž *et al.*, «State-of-the-Art of Eggshell Waste in Materials Science: Recent Advances in Catalysis, Pharmaceutical Applications, and Mechanochemistry», *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 8, p. 612567, ene. 2021, doi: 10.3389/FBIOE.2020.612567/XML.
- [63] F. H. G. Leite, T. F. Almeida, R. T. Faria, y J. N. F. Holanda, «Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste», *Ceram Int*, vol. 43, n.º 5, pp. 4674-4679, abr. 2017, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.12.146.
- [64] T. Q. G. Vigneron y J. N. F. Holanda, «Evaluation of the potential use of chicken eggshell waste to manufacture dense/porous bi-layered red floor tiles», *Constr Build Mater*, vol. 447, p. 138117, oct. 2024, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.138117.
- [65] T. Sarkar, M. K. Naskar, A. Chakraborty, P. K. Roy, y S. Chakraborty, «Preparation of high-strength waste-derived eco-friendly ceramic foam as face brick and its estimation of building energy consumption for thermal insulation», *Journal of Building Engineering*, vol. 88, p. 109043, jul. 2024, doi: 10.1016/J.JOBE.2024.109043.
- [66] «Diagrama triangular».

- [67] «Academia de Análisis Elemental y Estructural | Thermo Fisher Scientific - ES». Accedido: 28 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-structural-analysis-information.html?open=glass#glass>
- [68] «Academia de Difracción de Rayos x (XRD) | Thermo Fisher Scientific - ES». Accedido: 28 de agosto de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/es/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/elemental-structural-analysis-information/xrd-academy.html>
- [69] AENOR, «UNE-EN 14411:2016. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones, y marcado.», 2016. Accedido: 12 de septiembre de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://plataforma-aenormas-aenor-com.eu1.proxy.openathens.net/standard/UNE/N0057553>
- [70] Y. Dong *et al.*, «Using CaO as a modifier agent to optimize the pore structure of foamed ceramics from granite scrap», *Ceram Int*, vol. 49, n.º 9, pp. 13443-13451, may 2023, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2022.12.219.
- [71] B. H. Ngayakamo, A. Bello, y A. P. Onwualu, «Development of eco-friendly fired clay bricks incorporated with granite and eggshell wastes», *Environmental Challenges*, vol. 1, p. 100006, dic. 2020, doi: 10.1016/J.ENVC.2020.100006.
- [72] J. Liao, G. Qing, y B. Zhao, «Phase Equilibrium Studies of the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ System for Iron Blast Furnace Slag: A Review», *Metals* 2023, Vol. 13, Page 801, vol. 13, n.º 4, p. 801, abr. 2023, doi: 10.3390/MET13040801.
- [73] T. Poirier, N. Labrador, M. A. Álvarez, C. Lavelle, N. Enet, y J. Lira, «Formation of crystalline phases in (SiO₂-CaO-Fe₂O₃)-TiO₂ based glasses», *Mater Lett*, vol. 59, n.º 2-3, pp. 308-312, feb. 2005, doi: 10.1016/J.MATLET.2004.10.009.
- [74] Z. Li, W. Yang, P. Zhu, y L. Zhang, «Effect of Na₂O upon Al₂O₃-SiO₂-CaO inclusions: Property calculation and structural analysis», *Ceram Int*, vol. 51, n.º 3, pp. 3607-3617, ene. 2025, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2024.11.336.

Anexos

A.1. Gráficas ensayo de capacidad de absorción de agua, densidad total y porosidad

A.1.1. Capacidad de absorción de agua

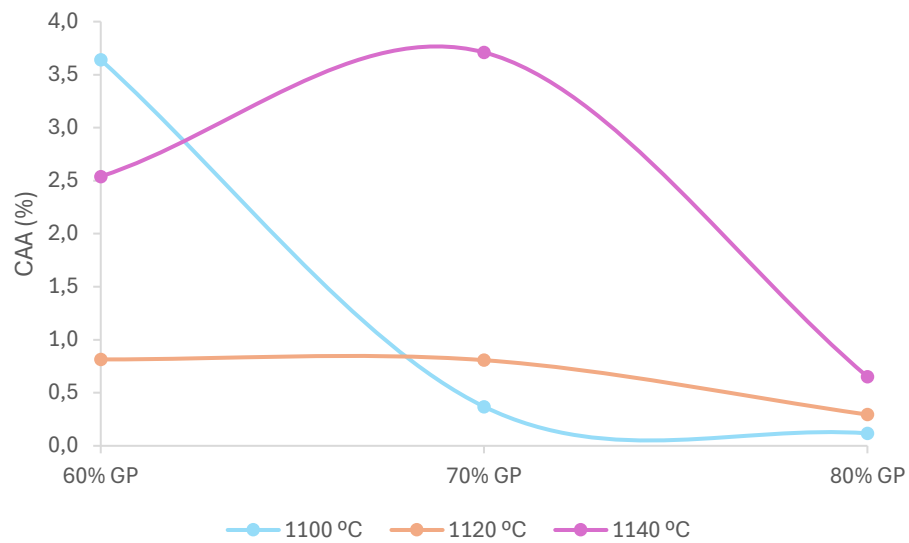


Figura A.1. CAA (%) en función de la composición

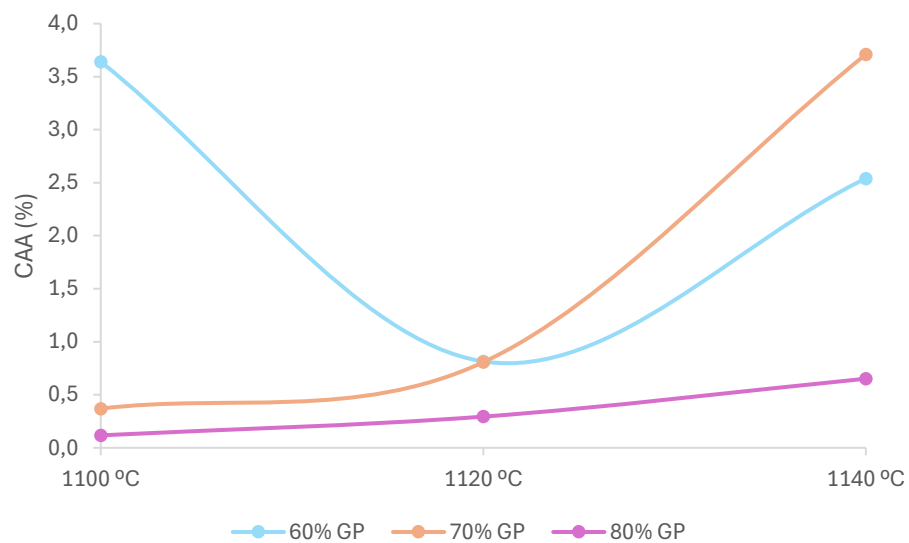


Figura A.2. CAA (%) en función de la temperatura

A.1.2. Densidad total

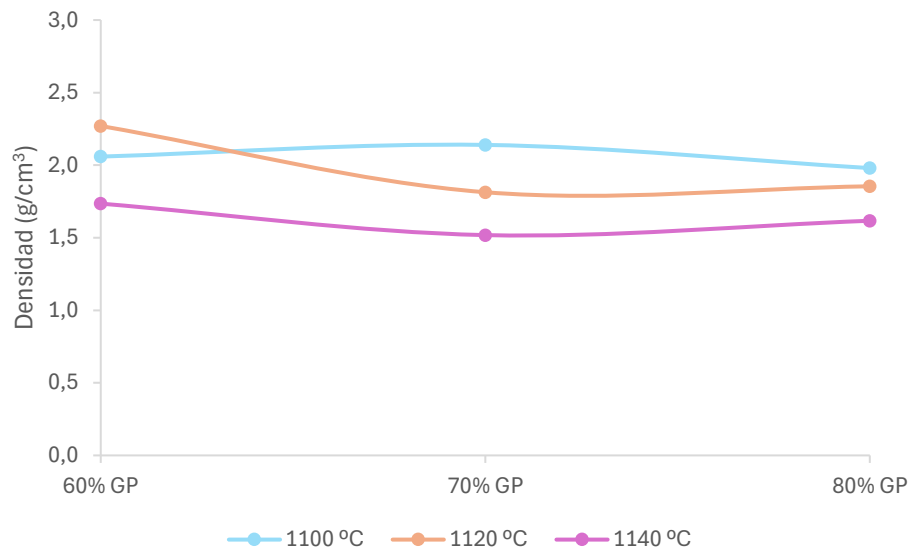


Figura A.3. Densidad (g/cm^3) en función de la composición

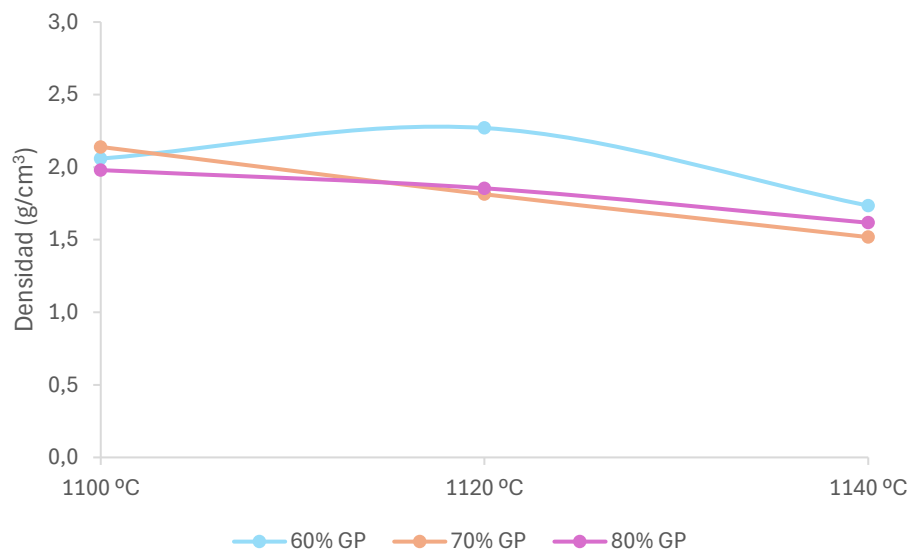


Figura A.4. Densidad (g/cm^3) en función de la temperatura

A.1.3. Porosidad abierta

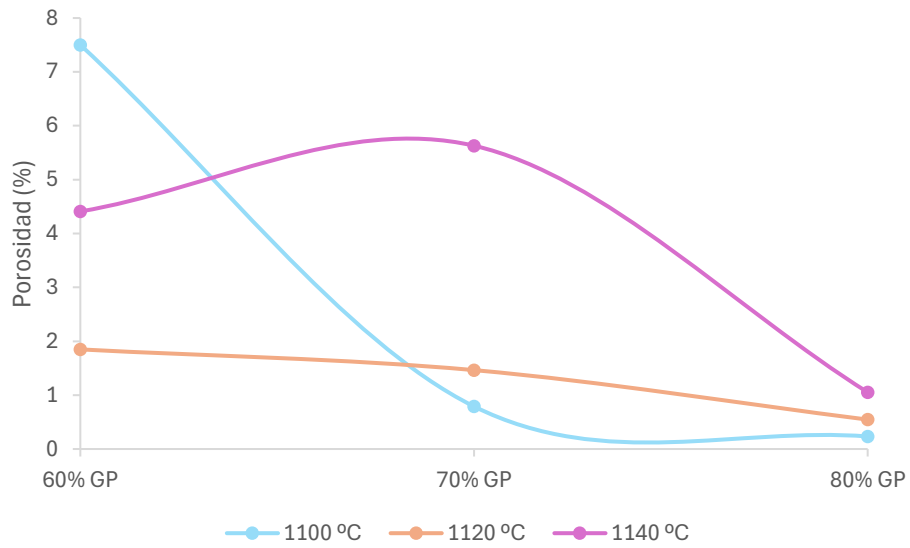


Figura A.5. Porosidad abierta (%) en función de la composición

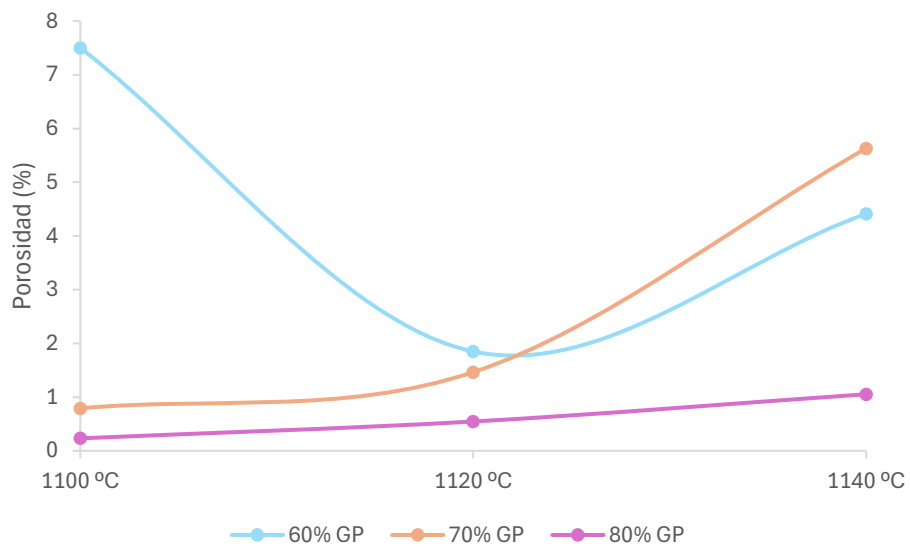


Figura A.6. Porosidad abierta (%) en función de la temperatura

A.2. Gráficas ensayo de resistencia a rotura por flexión simple

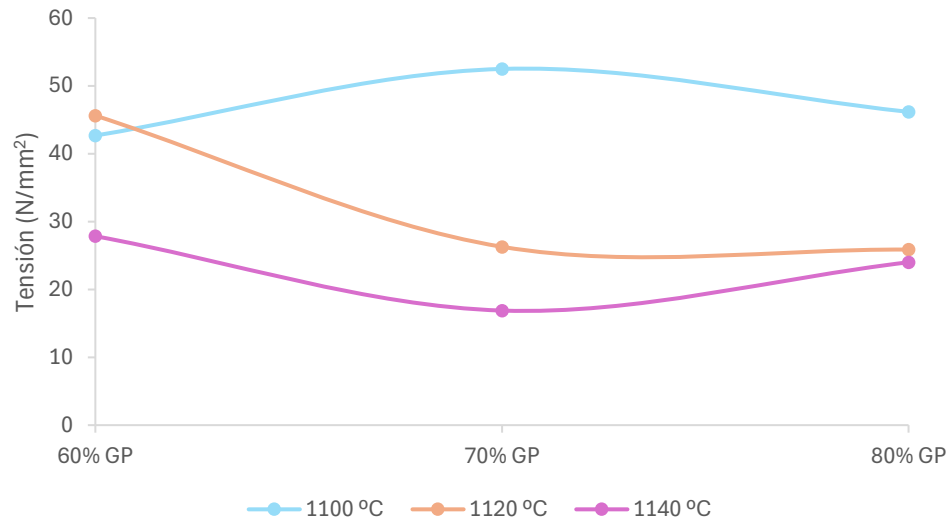


Figura A.7. Tensión de rotura (N/mm^2) en función de la composición

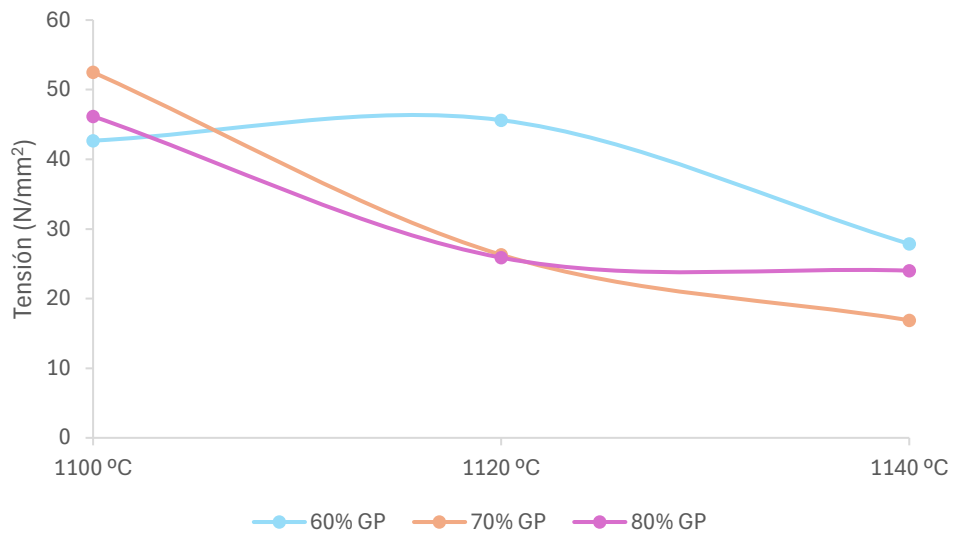


Figura A.8. Tensión de rotura (N/mm^2) en función de la temperatura

A.3. Gráficas de ensayo de dureza del material

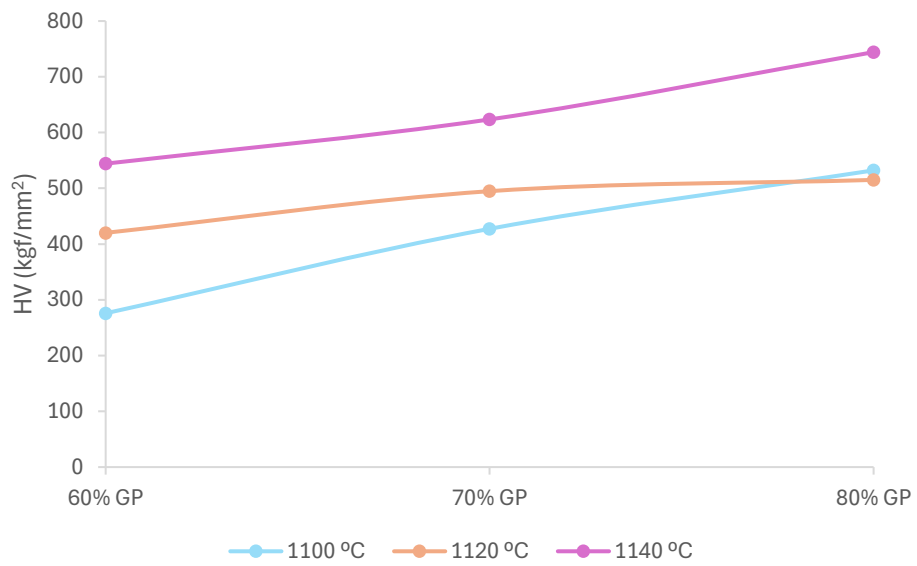


Figura A.9. Dureza de Vickers (kgf/mm²) en función de la composición

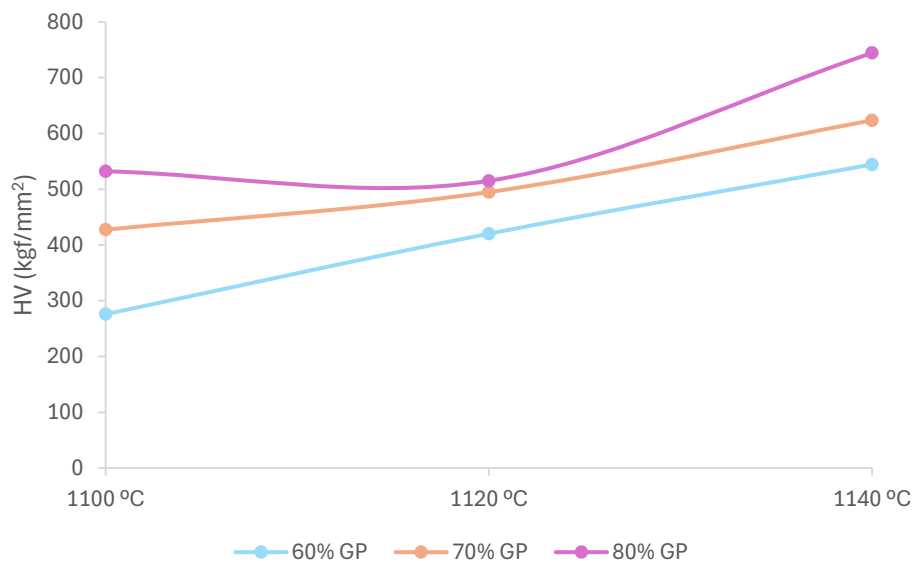


Figura A.10. Dureza de Vickers (kgf/mm²) en función de la temperatura

