



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**Reciclado de cáscara de
almendra como materia prima
secundaria en la fabricación
de ladrillos de arcilla.**

Alumno: Marta Latorre Lorite

Julio, 2017



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

RECICLADO DE CÁSCARA DE ALMENDRA COMO MATERIA PRIMA SECUNDARIA EN LA FABRICACIÓN DE LADRILLOS DE ARCILLA

Alumno: Marta Latorre Lorite

Julio, 2017

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
1.1. Arcilla.....	3
1.1.1. Estructura de los filosilicatos.....	6
1.2. Proceso de formación de ladrillos	7
1.3. Cáscara de almendra	9
1.4. Valorización de biomasa en materiales cerámicos.....	10
2. Justificación y Objetivos.....	12
2.1. Justificación del interés de la investigación	12
2.2. Objetivos	13
3. Materiales y métodos.....	14
3.1. Arcilla	14
3.2. Cáscara de almendra	15
3.3. Caracterización de las materias primas.....	15
3.3.1. Determinación del contenido en humedad, en materia orgánica y en carbonatos	15
3.3.2. Índice de plasticidad	16
3.3.3. Análisis elemental CNHS.....	16
3.3.4. Distribución de tamaño de partícula.....	16
3.3.5. Fluorescencia de rayos-X	17
3.3.6. Difracción de rayos-X.....	17
3.3.7. Análisis térmico diferencial (ATD)-Análisis termogravimétrico (ATG)	18
3.4. Preparación de los ecoladrillos arcilla-cáscara de almendra.....	18
3.5. Caracterización de los ecoladrillos de arcilla-cáscara de almendra	20
3.5.1. Dimensiones de las probetas.....	20
3.5.2. Pérdida de peso tras sinterización	21
3.5.3. Contracción lineal.....	21
3.5.4. Succión de agua	22
3.5.5. Densidad aparente. Porosidad aparente y Absorción de agua	22
3.5.6. Resistencia a la compresión	23

4. Resultados y discusión	25
4.1. Caracterización de las materias primas	25
4.1.1. Distribución del tamaño de partícula de la arcilla	25
4.1.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)- Difracción de rayos X (DRX)	26
4.1.3. Análisis térmico diferencial (ATD)-Análisis termogravimétrico (ATG)	27
4.1.4. Análisis químico elemental.....	28
4.1.5. Plasticidad.....	29
4.2. Caracterización de los ecoladrillos de arcilla-cáscara de almendra	29
4.2.1. Pérdida de peso tras sinterización	30
4.2.2. Contracción lineal.....	31
4.2.3. Densidad aparente.....	32
4.2.4. Absorción de agua	34
4.2.5. Succión de agua	35
4.2.6. Resistencia a la compresión	36
5. Conclusiones	38
6. Bibliografía	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras: (a) Tetraedro de Si; (b) Octaedro de Al o Mg	6
Figura 2. Unidades estructurales 1:1 y 2:1 de los filosilicatos.....	7
Figura 3. Etapas del proceso de ceramización.....	8
Figura 4. Arcilla empleada como materia prima.....	14
Figura 5. Cáscara de almendra con distinto tamaño de partícula (0/1mm; 1/2mm; 0/2mm; respectivamente).....	15
Figura 6. Prensa de compactación y matriz de conformación de los ecoladrillos.....	19
Figura 7. Diagrama de flujo de preparación de los ecoladrillos con biomasa residual de cáscara de almendra.....	20
Figura 8. Posición de mediciones de las probetas.....	21
Figura 9. Prensa para ensayo de resistencia a compresión. MTS 810. Material Test System.....	24
Figura 10. Distribución de tamaño de partícula de la arcilla.....	25
Figura 11. Difractograma de rayos X de la arcilla.....	27
Figura 12. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la cáscara de almendra.....	28
Figura 13. Probetas antes y después del proceso de cocción.....	30
Figura 14. Pérdida de peso por ignición de los ladrillos que contienen distinto volumen de biomasa en tamaños de grano 0/1; 1/2 y 0/2 mm.....	31
Figura 15. Contracción lineal de los ladrillos de arcilla y cáscara de almendra en función del contenido en volumen de biomasa y tamaño de partícula de la biomasa.....	32
Figura 16. Densidad aparente de las probetas después del proceso de cocción en función del contenido en cáscara de almendra y del tamaño de partícula.....	33
Figura 17. Efecto de la adición de distintos % en volumen de cáscara de almendra y del tamaño de partícula en la absorción de agua.....	35

Figura 18. Succión de agua en función del contenido de cáscara de almendra y del tamaño de partícula adicionado a la arcilla.....36

Figura 19. Resistencia a la compresión de los ladrillos en función de la cantidad de cáscara de almendra adicionada y del tamaño de partícula empleado.....37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distribución de tamaño de partículas de la arcilla.....25

Tabla 2. Composición química de la arcilla y de la cáscara de almendra tras combustión a 850 °C.....26

Tabla 3. Análisis CNHS de la arcilla y de la cáscara de almendra.....28

Tabla 4. Valores de I.P. y contenido en carbonatos de la arcilla.....29

Tabla 5. Propiedades de ladrillos de construcción de arcilla-cáscara de almendra..38

RESUMEN

El presente trabajo, titulado *Reciclado de cáscara de almendra como materia prima secundaria en la fabricación de ladrillos de arcilla*, ha sido desarrollado en el Laboratorio de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Jaén.

El tema abordado, reciclado de cáscara de almendra en nuevos materiales cerámicos sostenibles, forma parte de una línea de investigación de gran relevancia científico técnica. La gran generación de residuos de biomasa generados y el interés en el desarrollo de materiales cerámicos con una disminución de la conductividad térmica, hace los residuos de biomasa unos buenos candidatos para su empleo como aditivos aligerantes en la fabricación de ladrillos de arcilla, al producir porosidad en el cuerpo de la arcilla. Debido a esto, en el presente trabajo se estudia la viabilidad de emplear cáscara de almendra como aditivo aligerante, estudiando tanto el efecto del porcentaje en volumen de biomasa adicionada (7,5-25% vol.) a arcilla cruda, como la influencia del tamaño de partícula (0/1; 1/2 y 0/2 mm).

En primer lugar, se analizó la composición química, mineralógica y el comportamiento térmico de las materias primas, arcilla y cáscara de almendra. A continuación, se prepararon ladrillos de arcilla-cáscara de almendra por compresión a 2,5 MPa, secado y cocción a 850 °C (0,5 h). Se ha investigado el efecto de la adición de distintos volúmenes de cáscara de almendra y del tamaño de partícula de la biomasa sobre las propiedades tecnológicas de los ladrillos como: contracción lineal, pérdida de peso tras sinterización, densidad aparente, absorción de agua, succión de agua y resistencia a la compresión. Los resultados indican que el factor determinante es el volumen de residuo incorporado, afectando en menor medida el tamaño de partícula. La adición de cáscara de almendra produce ladrillos con menor densidad aparente, mayor absorción de agua y menores valores de resistencia a compresión. La adición de hasta el 15 % vol. de cáscara de almendra produce ladrillos con propiedades tecnológicas adecuadas presentando una menor densidad aparente, con lo que se reducirían los costes de transporte, y menor conductividad térmica lo que aumentaría la capacidad de aislamiento de los edificios. Además la

incorporación de cáscara de almendra, reduce el consumo de combustible empleado en el proceso de cocción, reduciendo las emisiones de CO₂ a la atmósfera produciendo materiales cerámicos más sostenibles.

ABSTRACT

The present work, which is entitled *Recycling of rinds of almond as raw material in the manufacture of bricks of clay*, has been developed in the Laboratory of Sciences of Materials and Metallurgical Engineering of Chemistry, Environmental and Materials Engineering Department of Higher Polytechnical School of Jaen.

The topic approached, recycling of rind of almond in new ceramic sustainable materials, is part of a line of investigation of great relevancy scientific-technical. The great generation of residues of biomass and the interest in the development of ceramic materials with a decrease of the thermal conductivity do the residues of biomass good candidates for his employment as lightening additives in the manufacture of bricks of clay, on having produced porosity in the body of the clay. Due to this, the viability of using rind of almond as lightening additive is studied in the present work, studying the effect of the percentage in volume of biomass added (7,5-25% vol) to raw clay, and the influence of the size of particle (0/1; 1/2 and 0/2mm).

Firstly, the chemical and mineralogical composition and the thermal behavior of the raw materials, clay and rind of almond were analyzed. Later, bricks of clay–rind of almond were prepared by compression for 2,5 MPa, dried and boiled to 850°C (0,5h). There has been investigated the effect of the addition of different volumes of rind of almond and the effect of the size of particle of biomass on the technological properties of the bricks as: linear contraction, loss of weight after sintering, apparent density, absorption of water, suction of water and resistance to the compression. The results indicate that the determinant factor is the volume of built-in residue, affecting in minor measure the size of the particle. The addition of rind of almond produces bricks with minor apparent density, major absorption of water and minors values of resistance to compression. The addition up to 15% of volume of rind of almond produces bricks with technological suitable properties presenting a minor apparent

density, with what the costs of transport would diminish, and minor thermal conductivity what would increase the capacity of insulation of the buildings. In addition, the incorporation of rind of almond reduces the consumption of fuel used in the process of boiling, reducing the CO₂ emissions to the atmosphere producing more sustainable ceramic materials.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Arcilla

El término arcilla, según el Diccionario de la Real Academia Española, se define como, “tierra finamente dividida, formada por agregados de silicatos de aluminio hidratados, (que procede de la descomposición de minerales de aluminio) cuando es pura, es de color blanco, en cambio cuando presenta coloraciones diversas es debido a las impurezas que contiene”.

Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un conjunto de minerales (en su mayor parte filosilicatos), cuyas propiedades físico químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano (menor de 2µm).

Desde el punto de vista petrológico, la arcilla es una roca sedimentaria con características bien definidas.

Por último, desde el punto de vista cerámico, la arcilla es un material natural que cuando se mezcla con una determinada cantidad de agua, se convierte en una pasta plástica.

Por lo tanto, el término arcilla no solo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula. Destacar que en este sentido, se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2µm.

Debido a esto, todos los filosilicatos pueden considerarse arcillas si se encuentran dentro de dicho rango, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (feldespatos, cuarzo, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan el ya mencionado. La arcilla se considera físicamente un coloide, es decir,

un sistema físico-químico formado por dos o más fases, de partículas muy pequeñas y superficie lisa. Hay que tener en cuenta que un coloide debe tener una dimensión lineal entre 10^{-6} y 10^{-9} m ($10\text{\AA}$). Los conceptos actuales de ciencia de materiales definen los minerales de la arcilla como materiales porosos nanoestructurados con espacios interlaminares confinados.

La plasticidad es la característica física más significativa de las arcillas. La plasticidad es la capacidad de deformarse sin agrietarse ante un esfuerzo mecánico conservando la deformación al retirarse la carga, es decir, no tienen recuperación elástica. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento y depende fundamentalmente del contenido en agua. Si está seca no es plástica, se disgrega, y con exceso de agua se separan las láminas. Cuando esta humedecida de forma adecuada puede adoptar cualquier forma. Esto es debido a que el agua forma una “envoltura” sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

Desde el punto de vista de sus propiedades funcionales y su bajo precio, las arcillas, hoy en día, tienen un amplio abanico de aplicaciones. Entre sus usos, cabe destacar su utilización en procesos industriales, destacando la industria de la construcción como materia prima para la producción de ladrillos, lozas, tejas o baldosas, en la elaboración de papel, para darle su acabado se emplea caolín, una arcilla blanca de alta pureza, en la producción de cemento y en otras industrias (caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.). Todas las aplicaciones industriales en las que interviene la arcilla radican en sus propiedades físico-químicas. Estas propiedades derivan principalmente de:

- Su tamaño excesivamente pequeño de partícula (inferior a $2\mu\text{m}$).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar y con variable estado de hidratación que pueden ser fácilmente intercambiados, por tanto tiene capacidad de intercambio catiónico.

Como consecuencia de estos factores, presentan, un valor elevado de área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, por lo que pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico cuando se mezclan con agua y se pueden hinchar con el desarrollo de propiedades de deformación en suspensiones acuosas.

La arcilla está formada esencialmente por los siguientes componentes:

1) **Minerales de arcilla** de composición a veces muy variable debido a la existencia de sustituciones reticulares de iones propios y extraños de la red cristalina. Estos constituyen unas familias bien definidas, de las cuales son representantes muy comunes la caolinita, la illita, la halloysita la montmorillonita y otros.

2) **Formas más o menos hidratadas de sílice, alúmina y óxidos de hierro, de manganeso y de otros elementos.** En las pastas cerámicas la variedad de sílice más frecuente es el cuarzo. Este compuesto aumenta la refractariedad, reduce la plasticidad y la contracción en secado, aumenta el coeficiente de dilatación y reduce la resistencia mecánica en crudo y en seco y la contracción. La alúmina aporta esencialmente refractariedad. Las pastas con alúmina tienen una temperatura de ceramización mucho más elevada. Los óxidos de hierro colorean las pastas cerámicas y los óxidos alcalinos y alcalinotérreos dan fusibilidad.

3) **Minerales ligeros y pesados, en forma de arenas,** que a veces suelen estar como partículas muy finas y se comportan como desengrasantes en las pastas cerámicas

4) **Carbonatos,** en diversos grados de dispersión, que oscilan entre la granulometría ultra fina hasta concentraciones nodulares. Los efectos del carbonato es mantener la contracción en valores muy bajos y producir porosidad al descomponerse en el proceso de cocción. Las partículas de grano grueso constituyen el caliche.

5) **Sales solubles.** Provocan eflorescencias en el material cocido.

6) **Materia orgánica y residuos carbonosos.** Provocan porosidad en las pastas cerámicas.

1.1.1. Estructura de los filosilicatos

Los minerales que componen las arcillas son, mayormente, silicatos hidratados que pertenecen a la familia de los filosilicatos, estos son silicatos con estructura laminar y diverso grado de complejidad estructural. Las unidades básicas estructurales están formadas por iones Si^{4+} en coordinación tetraédrica con cuatro iones de oxígeno, dando lugar a tetraedros; y por iones Al^{3+} , $^{2+}$, $^{3+}$ o Fe^{2+} coordinados octaédricamente con 6 iones oxígeno y grupos OH^- , formando octaedros.

Los tetraedros se unen entre sí mediante enlace covalente, compartiendo 3 vértices con cada uno, esto origina un modelo de retículo hexagonal, dando lugar a la capa tetraédrica. Los octaedros se unen lateralmente por compartición de aristas en una estructura laminar bidimensional, formando capas octaédricas.

En la Figura 1 se pueden observar las dos estructuras que se acaban de mencionar, es decir, la tetraédrica y la octaédrica. (Mafart et al., 1994).

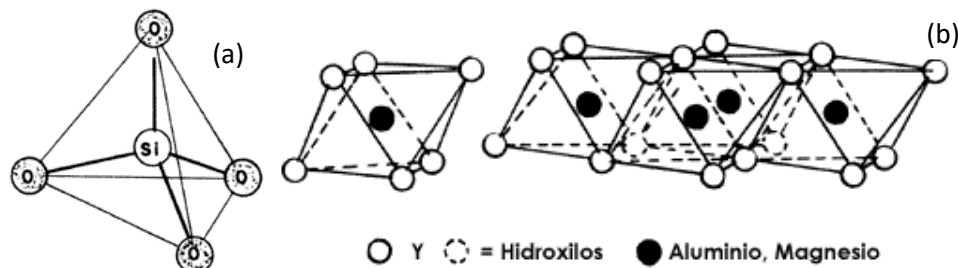


Figura 1. Estructuras: (a) Tetraedro de Si; (b) Octaedro de Al o Mg.

Los filosilicatos están formados por la unión de capas tetraédricas y octaédricas. Estas pueden unirse entre sí de forma diferente, dando lugar a láminas. Estas láminas a su vez se unen entre sí formando los distintos minerales. La región que se encuentra entre dos láminas sucesivas se denomina interlámina o espacio interlaminar. En el espacio interlaminar puede haber cationes, en función del tipo de silicato. Cuando la unidad básica que se repite está formada por la unión de una capa tetraédrica y una octaédrica, se tienen láminas tipo T-O (tetraedro-octaedro) y los filosilicatos tipo 1:1. Cuando la unión es de dos capas tetraédricas (una de ellas invertida) con una octaédrica, la lámina se llama T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro) y la unidad estructural del filosilicato se llama tipo 2:1 (Figura 2).

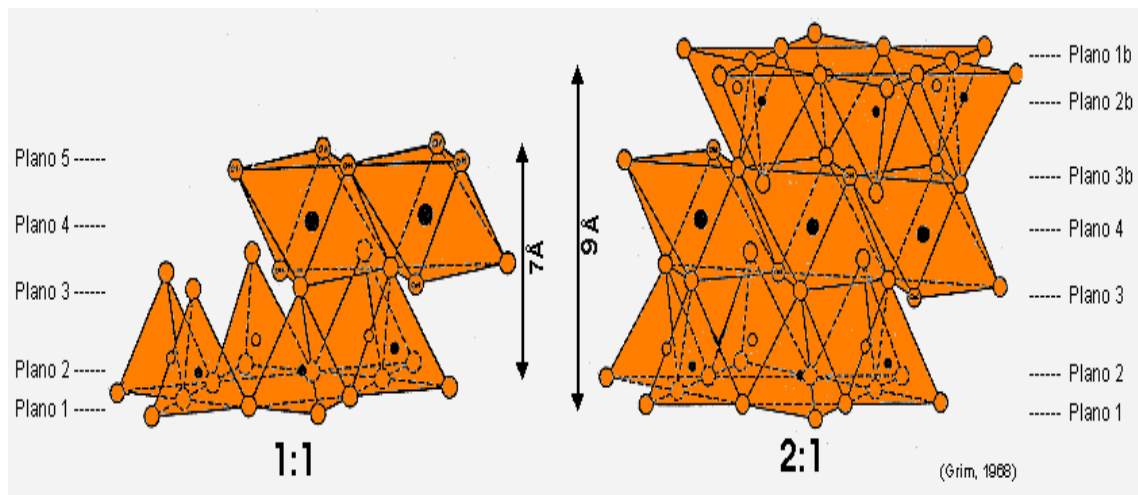


Figura 2: Unidades estructurales 1:1 y 2:1 de los filosilicatos.

1.2. Proceso de formación de ladrillos

Las principales etapas en la fabricación de ladrillos cerámicos son:

1) Preparación de las arcillas.

El proceso se inicia con la trituración de la arcilla para aumentar la superficie específica y favorecer la homogeneización. La superficie específica afecta tanto a la capacidad de adsorción de agua como a la plasticidad. A mayor superficie específica, mayor plasticidad y mayor grado de reacción. A continuación se adiciona agua a la arcilla para que adquiera plasticidad y se permita su conformación.

2) Conformación de los ladrillos.

El comportamiento en la etapa de conformación viene determinado por la plasticidad, propiedad por la cual las mezclas arcilla-agua pueden ser conformadas bajo presión sin grietas. Estas propiedades dependen del contenido en mineral arcilloso de la arcilla. El conformado puede ser por presión o extrusión. Se describe sólo el proceso de prensado por ser el proceso de conformación empleado de este proyecto. En el proceso de conformación por prensado, la pasta con una humedad que oscila entre el 6-7% se introduce en el molde. Se distingue entre los poros intragranulares que proceden de la propia naturaleza de la arcilla y los intergranulares que tienen su origen en la distribución granulométrica de la arcilla triturada (Figura 3). La presión se ejerce en varias fases para compactar y desairear el polvo. En esta etapa se originan deformaciones y se reduce la porosidad

intergranular. Una mayor presión de compactación en crudo origina una contracción y una absorción de agua menor en el producto cocido. (Elias-Catells, 2009).

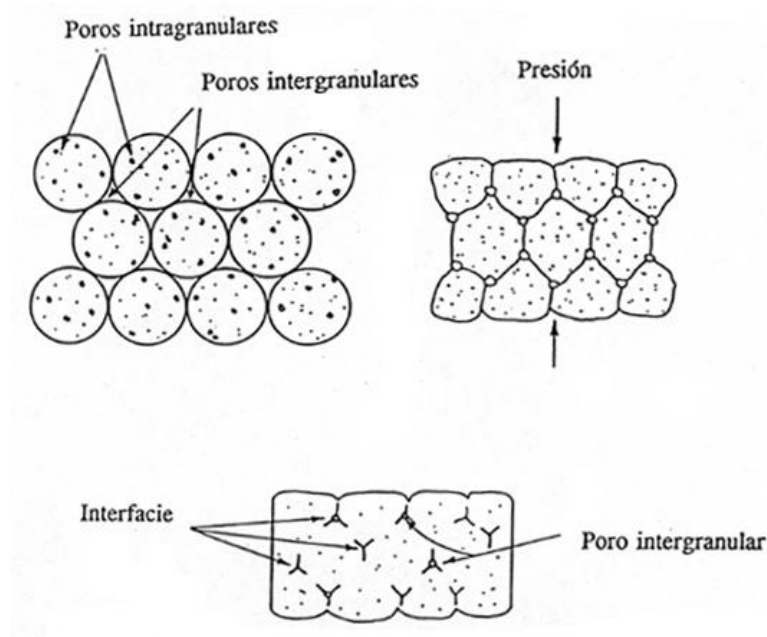


Figura 3. Etapas del proceso de ceramización.

3) Secado.

El agua que se ha añadido en el proceso de conformación para permitir el moldeado correcto, debe ser eliminada en el proceso de secado, antes del proceso de cocción. El agua adicionada debe ser la mínima para la adquisición de la plasticidad con objeto de mejorar el rendimiento energético de la etapa de secado y controlar las contracciones en esta etapa para evitar la aparición de grietas, fisuras o roturas en las piezas. A medida que el cuerpo arcilloso va evaporando el agua, el volumen que ocupaba ésta provoca que las partículas se acerquen entre ellas aumentando la contracción. La porosidad formada en la etapa de secado es abierta.

4) Cocción.

Los factores fundamentales que intervienen en el proceso de cocción son la temperatura, el tiempo y la atmósfera del horno. Es la fase donde tienen lugar las reacciones fisicoquímicas que van a comunicar al cuerpo cerámico la resistencia mecánica, química y térmica. En esta etapa se obtiene la porosidad definitiva. El proceso de cocción se inicia con reacciones en estado sólido: rotura de enlaces químicos, descomposición de minerales y formación de puentes de unión y formación de fase amorfa, para de la cual funde. Esta fase líquida es muy reactiva y acelera las reacciones ya que, a medida que aumenta la temperatura, va

disminuyendo la viscosidad y el líquido se va introduciendo en los intersticios de manera que va reduciendo el volumen de poros. Tras el proceso de cocción el producto cerámico presenta una porosidad cerrada que básicamente, procede de los poros intergranulares y unas discontinuidades debido a las reacciones en estado sólido que tienen lugar en los bordes de grano y de porosidad abierta como consecuencia de la conexión de poros y de los poros situados en la superficie.

1.3. Cáscara de almendra

La producción media anual de almendras en el mundo es de aproximadamente, 1,7 millones de toneladas y su producción tiene lugar principalmente en EE.UU, España, Siria, Italia, Irán y Marruecos (Nabais et al., 2011). España es el segundo productor mundial de almendra, con una producción media de 75000 toneladas de grano y una superficie cultivada de 560000 hectáreas. La producción en España se concentra en las comunidades del litoral mediterráneo (Cataluña, Valencia, Baleares, Andalucía y Aragón).

Entre los residuos procedentes del cultivo de la almendra se encuentra mayoritariamente su cáscara, ésta está formada por celulosa y hemi-celulosa, entre otros, y para ésta no se ha desarrollado un uso industrial importante. La cáscara de almendra posee un alto poder calorífico, por ello, tradicionalmente ha sido usada en hornos de panadería, en la industria cerámica y para las calefacciones de explotaciones ganaderas. Asimismo, con la gran preocupación por disminuir la utilización de combustibles fósiles, la cáscara de almendra y otros residuos agrícolas, están tomando un mayor protagonismo como elementos energéticos en el uso de instalaciones de biomasa, ya sean de carácter industrial o doméstico.

En este TFG se pretende dar un nuevo uso a la cáscara de almendra, un residuo orgánico, empleándose como formador de poros en el ámbito de la industria cerámica, para la fabricación de ladrillos ecológicos o ecoladrillos de arcilla. De esta manera se pretende: (i) disminuir el gasto energético y el impacto ambiental asociado a las emisiones generadas durante su fabricación; (ii) a la necesidad de mejorar el comportamiento tecnológico y medioambiental durante su etapa de servicio; (iii) y la valorización de la biomasa residual generada por la actividad

agrícolas, que minimice su eliminación de acuerdo a lo establecido en la Directiva marco 98/20087CE.

1.4. Valorización de biomasa en materiales cerámicos

El término biomasa significa la fracción biodegradable de productos, residuos y residuos de origen biológico de la agricultura (incluidas las sustancias vegetales y animales), la silvicultura y las industrias conexas, incluida la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales (Directiva 2009/28 / CE, 2009). De lo contrario, la biomasa excluye los materiales orgánicos como los combustibles fósiles que han sido transformados por procesos geológicos en sustancias como el carbón o el petróleo.

Estos residuos generalmente son gestionados con elevados costos de transporte y eliminación. En la actualidad, los subproductos agrícolas se utilizan principalmente como materia prima en el proceso de combustión en centrales térmicas, biocombustibles (Chandra et al., 2012; Demirbas et al., 2011).

España sólo cubre el 2,0% de las necesidades energéticas mediante la utilización de biomasa, inferior a la media europea (3,5%), aunque tiene un gran potencial debido a su situación geográfica y a la gran extensión de bosque y tierra de cultivo de la que dispone, siendo cerca del 40% superficie forestal y el 60% se dedica a la explotación agraria (García-Maraver et al., 2012).

El alto potencial como combustible de la biomasa junto con el rápido incremento de las centrales térmicas que emplean como combustible la biomasa, ha dado lugar a otros problemas de eliminación de residuos, asociados con la producción de cenizas. Existen, sin embargo, procesos alternativos de utilización para convertir los subproductos agrícolas en productos sólidos, líquidos y gaseosos para una explotación más eficiente de estos materiales (cosméticos, farmacéuticos y químicos) (Arad & Yaron, 1992; Białecka-Florjańczyk et al., 2012).

Una forma innovadora de utilización, podría ser el empleo de residuos agrícolas como materias primas alternativas para la obtención de productos de construcción, en particular, ladrillos cerámicos. Este tipo de productos cerámicos son producidos a partir de materias primas naturales con una amplia composición

química y mineralógica. Por esta razón, los ladrillos pueden tolerar la presencia de diferentes tipos de residuos industriales, agrícolas y agroindustriales.

En general, las adiciones de residuos en los cuerpos cerámicos producen los siguientes efectos principales además de los ahorros energéticos durante el proceso de cocción incluyen un aumento de la porosidad y una reducción de la contracción y de las propiedades mecánicas (Barbieri et al., 2013). Los residuos, dependiendo de su efecto principal sobre el cuerpo del ladrillo, se pueden dividir en tres categorías principales: (i) residuos combustibles y formadores de poros, (ii) residuos fundentes y (iii) residuos reductores de la plasticidad o plastificantes.

Por lo tanto, la incorporación de residuos en los materiales cerámicos para conseguir materiales de construcción más respetuosos con el medio ambiente, con bajo costo y ligeros que cumplan la normativa vigente es uno de los ejes centrales de investigación del sector. Ya que, uno de los límites técnicos de los ladrillos es su peso y aislamiento térmico limitado. En un contexto de sostenibilidad y con las regulaciones medioambientales más restrictivas, se han de desarrollar materiales reciclables, respetuosos con el medio ambiente y que supongan un ahorro de energía. La disminución de la conductividad térmica es un factor decisivo para limitar la demanda energética. Una forma de incrementar de forma innovadora y eficiente la capacidad aislante de los ladrillos es generar porosidad en la matriz de la arcilla mediante la introducción de residuos o subproductos, aditivos aligerantes orgánicos formadores de poros en la matriz de arcilla. (Phonphuak & Thiansem, 2012; Demir, 2008; Russ et al., 2005; Eliche-Quesada et al., 2011).

Los agentes formadores de poros se pueden dividir en dos categorías: (i) orgánicos o procedentes de fuentes renovables como productos o subproductos de cultivos agrícolas y residuos agroindustriales e industriales (Sutcu et al., 2016; Raut & Gomez, 2017; Velasco et al., 2015; Raut et al., 2011; Chiand et al., 2009; Demir, 2006; Banhidi & Gomze, 2008) y (ii) los recursos inorgánicos o minerales como residuos del mármol (Eliche-Quesada et al., 2012), escorias (Dondi et al., 2010), cenizas (Eliche-Quesada et al., 2017), o incluso los residuos de vidrio (Dondi et al., 2009). Cuando se emplean aditivos aligerantes formadores de poros procedentes de fuentes renovables, el consumo de energía durante la fase de los ladrillos de cocción podría reducirse debido a la contribución calórica proporcionada por los mismos (Dondi et al., 1997).

El empleo de una pequeña cantidad de aditivo aligerante que se quema durante el proceso de cocción, conduce a un aumento de la porosidad del ladrillo y por tanto a una disminución de la conductividad térmica o incremento de la capacidad de aislamiento. Sin embargo, también se observa que la creación de poros generalmente causa una disminución significativa de las prestaciones mecánicas (Bories et al., 2014). Otra ventaja de la obtención de ladrillos ligeros es la reducción de los costes de transporte. Además, esta solución promueve el reciclaje y la reutilización, reduce la contaminación y recupera la energía de los residuos mediante la aplicación de tecnologías limpias.

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1. Justificación del interés de la investigación

La acción sobre el cambio climático, el medio ambiente y el uso eficiente de las materias primas y los recursos son desafíos importantes que nuestra sociedad debe afrontar. Este objetivo se incluye en los retos del Programa Marco de Investigación e Innovación de la Unión Europea (ESHORIZONTE 2020) y, en este contexto, el sector de la construcción debe adaptarse a los nuevos materiales y sistemas para una construcción ambientalmente sostenible. Esto requiere líneas de investigación que reduzcan el consumo de energía en los nuevos edificios (Placitelli, 2012; Braungart & McDonough, 2002).

De hecho, el consumo de energía asociado con la construcción y los materiales de construcción representa aproximadamente el 40% de la energía total consumida en Europa (Eco-Innovation, 2011).

Además, la gestión de residuos, especialmente en los sectores industrial y agrícola, es un problema no resuelto. El reciclaje de residuos como materia prima de los materiales de construcción, puede ser una solución interesante, no sólo porque reduciría los problemas de contaminación, sino también como una opción económica en el diseño de edificios sostenibles. Por tanto, la elaboración de ladrillos ecológicos o ecoladrillos, que incorporen biomasa residual, responde de manera simultánea a

las necesidades sociales de: disminuir el gasto energético y el impacto ambiental asociado a las emisiones generadas durante su fabricación, así como, a la necesidad de mejorar el comportamiento tecnológico (menor conductividad térmica por el aumento de la porosidad como medio para obtener materiales cerámicos aislantes) y medioambiental durante su etapa de servicio, y a la valorización de la biomasa residual generada en actividades agroindustriales y agrícolas, que minimice su eliminación en vertedero.

En base a esta situación, se expone el siguiente trabajo fin de grado, el cual tiene como finalidad estudiar la valorización de una biomasa residual como la cáscara de almendra, como agente formador de poros en la matriz cerámica de ladrillos de arcilla, con la finalidad de minimizar su coste de producción y medioambiental, así como la mejora técnica de los mismos, mediante: la disminución de la demanda de energía en el horno, gracias a su contribución durante la cocción del ladrillo; y la creación de una red porosa específica que mejore notablemente el comportamiento frente al aislamiento térmico de los elementos estructurales que se elaboren con los ecoladrillos diseñados.

2.2. Objetivos

El objetivo principal de esta investigación es la elaboración de ecoladrillos o ladrillos cerámicos de arcilla cocida que incluyan en la matriz cerámica, como aditivo aligerante, la biomasa residual, cáscara de almendra con la intención de disminuir el consumo energético en su fabricación así como mejorar su comportamiento como aislante térmico

Además en el proyecto se pretende alcanzar los siguientes Objetivos Parciales:

- Analizar y estudiar distintas composiciones arcilla-cáscara de almendra (0-25 % en volumen) a emplear, así como distintos tamaños de partícula de la biomasa (0-1 mm), (1-2 mm) y (0-2 mm). Este estudio permitirá determinar entre otras variables la máxima cantidad de biomasa que se puede adicionar y el tamaño de partícula más adecuado, para obtener ecomateriales cerámicos sin llegar a degradar ninguna de sus prestaciones

- Estudiar las propiedades físicas y mecánicas, de los ecoladrillos obtenidos con la adición de la cáscara de almendra. Los materiales obtenidos cumplirán las normas UNE EN 771-1 para ser considerados materiales estructurales.

Por lo tanto, el empleo en la construcción de nuevos productos cerámicos fabricados a partir de biomasas residuales, cáscara de almendra , generados en las actividades agroindustriales, es una opción que encaja perfectamente con los principios del desarrollo sostenible, ya que supone una solución de valor que permita la reutilización de materiales que hoy día son considerados como residuos y que, por otra parte, pueden otorgar al material cerámicos mejores prestaciones de las que actualmente posee (menor conductividad térmica), reducción del consumo energético y de materias primas durante su fabricación, sin despreciar la reducción de los gases de efecto invernadero.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Arcilla

La arcilla utilizada en la fabricación de ladrillos de arcilla fue suministrada por la empresa local de Granada (España) Ladrillos Suspiro del Moro. Se obtuvo mezclando dos tipos de arcillas crudas, 40% grea y 60% de cal. El peso húmedo de la arcilla es de 11,4%.

Esta arcilla (Figura 4) necesita una preparación inicial que consiste en el desmenuzado (en molino de martillos), así se obtiene un tamaño de partícula adecuado para pasar por un tamiz de 500 μ m.



Figura 4. Arcilla empleada como materia prima.

3.2. Cáscara de almendra

En este trabajo fin de grado se emplea cáscara de almendra como residuo orgánico. Para su uso se requiere una preparación inicial que consiste en molienda, en un molino de martillos y clasificación por tamaño de partícula utilizando una tamizadora de alta vibración dotada de un juego de tamices de los tamaños deseados. La muestra fue separada en las tres fracciones siguientes: (i) 0/1mm; (ii) 1/2mm y (iii) 0/2mm (Figura 5).



Figura 5. Cáscara de almendra con distinto tamaño de partícula (0/1mm; 1/2mm; 0/2mm; respectivamente).

3.3. Caracterización de las materias primas

Para lograr los objetivos planteados, previamente hay que realizar una caracterización de las materias primas utilizadas. Las técnicas experimentales utilizadas fueron:

3.3.1. Determinación del contenido en humedad, en materia orgánica y en carbonatos

Esta determinación se realizó siguiendo la norma ASTM D-2974, 1987 (ASTM D-2974, 1987). Para determinar la humedad, las muestras (con un peso conocido) se secaron en estufa a 105°C durante 24 horas hasta masa constante. El valor obtenido de humedad se ha expresado en porcentaje:

$$\% \text{ humedad} = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde m_i es la masa inicial y m_f es la masa final.

A continuación se procede a la determinación del contenido en materia orgánica por ignición de la muestra desecada a 440 °C. La sustancia que queda después de la ignición son las cenizas.

El contenido de carbonatos en la arcilla fue determinado por el método del calcímetro de Bernard por la producción de CO₂ desprendido al hacer reaccionar la arcilla con ácido clorhídrico diluido.

3.3.2. Índice de plasticidad

El índice de plasticidad (IP) de la arcilla fue determinado mediante el método de Atterberg. Este método establece un intervalo de humedades en el que una arcilla es moldeable, también define un índice de plasticidad (I.P.) como la diferencia de humedades entre el límite líquido (L.L.) o humedad por encima de la cual, la masa no tiene suficiente consistencia para ser moldeable, el límite plástico (L.P.) o porcentaje mínimo de agua para hacer moldeable una masa por extrusión. En las piezas conformadas mediante prensado el contenido de humedad debe ser inferior al L.P. y la humedad oscila entre 7-10%.

3.3.3. Análisis elemental CNHS

La determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las muestras se ha determinado por análisis químico elemental CNHS usando un equipo Thermo Finnigan Flash EA1112 CNHS-O por combustión a 950°C en atmósfera de O₂. Los gases resultantes de la combustión son transportados por el gas portador, He, a través de un tubo de reducción y después separados selectivamente en columnas específicas cromatográficas. Finalmente, los gases pasan por un detector de conductividad térmica dando una señal proporcional a la concentración de cada uno de sus componentes.

3.3.4. Distribución de tamaño de partícula

Para la medición del tamaño de partícula de la arcilla se utilizó un equipo Malvern Mastersizer 2000. El equipo analiza la distribución del tamaño de partícula

de cualquier material sólido disperso en medio líquido, en un rango comprendido entre 0.02 y 1500 micras con la tecnología de Difracción de luz Láser.

3.3.5. *Fluorescencia de rayos-X*

La composición química de la arcilla y de las cenizas de cáscara de almendra se ha determinado mediante Fluorescencia de Rayos X empleando un equipo Philips Magix Pro (PW-2440), espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X.

3.3.6. *Difracción de rayos-X*

Para determinar las fases cristalinas presentes en la arcilla se utiliza la técnica de difracción de rayos X, ya que cada difractograma de rayos X es característico del material analizado.

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre la muestra sólida a analizar y la difracción de rayos X tendrá lugar cuando el espaciado entre las capas de los átomos sea aproximadamente de la misma magnitud que la longitud de onda de la radiación utilizada, y además, exista una distribución regular de los centros de dispersión.

En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X por sólidos cristalinos, llegando a la siguiente ecuación:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Ec. (2)}$$

Dónde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X utilizado, d es la separación entre los planos del cristal y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X. sólo cuando el ángulo de incidencia cumple la ley de Bragg se produce la difracción de rayos X. La identificación de especies a partir del difractograma resultante se basa en la posición de las líneas de difracción y sus intensidades relativas.

3.3.7. Análisis térmico diferencial (ATD)-Análisis termogravimétrico (ATG)

A medida que la arcilla y la cáscara de almendra son sometidas a calentamiento, se llevan a cabo una serie de transformaciones físicas y químicas que es preciso conocer para diseñar la curva de cocción.

El análisis térmico diferencial (ATD) detecta las reacciones en las que hay un intercambio de calor, estas son endotérmicas y exotérmicas, que se producen durante un calentamiento y un enfriamiento.

El análisis termogravimétrico (ATG) es un análisis térmico que registra los intervalos de temperatura asociados a una variación de masa. Debido a su interés, tanto la arcilla como el aditivo aligerante, cáscara de almendra, fueron analizados mediante análisis termogravimétrico (ATG), termodiferencial (ATD) empleando un equipo Mettler Toledo 850°C, donde las muestras fueron puestas en el crisol de platino y calentadas a una velocidad de 20°C/min desde temperatura ambiente hasta 1000°C. Los datos muestran los porcentajes de pérdida de peso en función de la temperatura y el diagrama ATD al mismo tiempo.

3.4. Preparación de los ecoladrillos arcilla-cáscara de almendra

Para preparar la mezcla y estudiar la influencia de la cantidad de agente aligerante, se ha adicionando a la arcilla diferentes cantidades de cáscara de almendra (7,5-25 % vol.). Para estudiar la influencia del tamaño de partícula, la biomasa residual se ha adicionado en tres tamaños de partícula diferentes: (0-1 mm; 1-2 mm y 0-2 mm). Un vez mezcladas las materias primas hasta conseguir una buena homogeneización, se adiciona la cantidad de agua suficiente (7-10% en peso) a cada mezcla para que adquiriera la suficiente plasticidad y evitar la presencia de defectos (principalmente grietas), en la etapa de moldeo por compresión en estado semiseco bajo presión de 2,5 MPa, usando una prensa de laboratorio uniaxial Morh & Federhaff Ac Mannheim (Figura 6). Se han preparado también como referencia mezclas sin residuo. De cada una de las series, se han preparado 10 probetas, para obtener resultados comparativos. Las probetas (de aproximadamente, 30 mm de

anchura; 60 mm de longitud y 10 mm de espesor), una vez conformadas, se someten a una etapa de secado durante 48h a una temperatura de 110°C, finalmente se cuecen en un horno eléctrico a una velocidad de calentamiento de 1,2 °C/min hasta 850 °C (0,5 h). Seguidamente, las muestras se sometieron a enfriamiento hasta temperatura ambiente por convección natural dentro del horno. Las muestras fueron designadas como CA-x-y donde x indica el tamaño de partícula 01, 12 o 02 mm e y indica el % en volumen incorporado de cáscara de almendra. La muestra control sin cáscara de almendra se designa como CA-0.

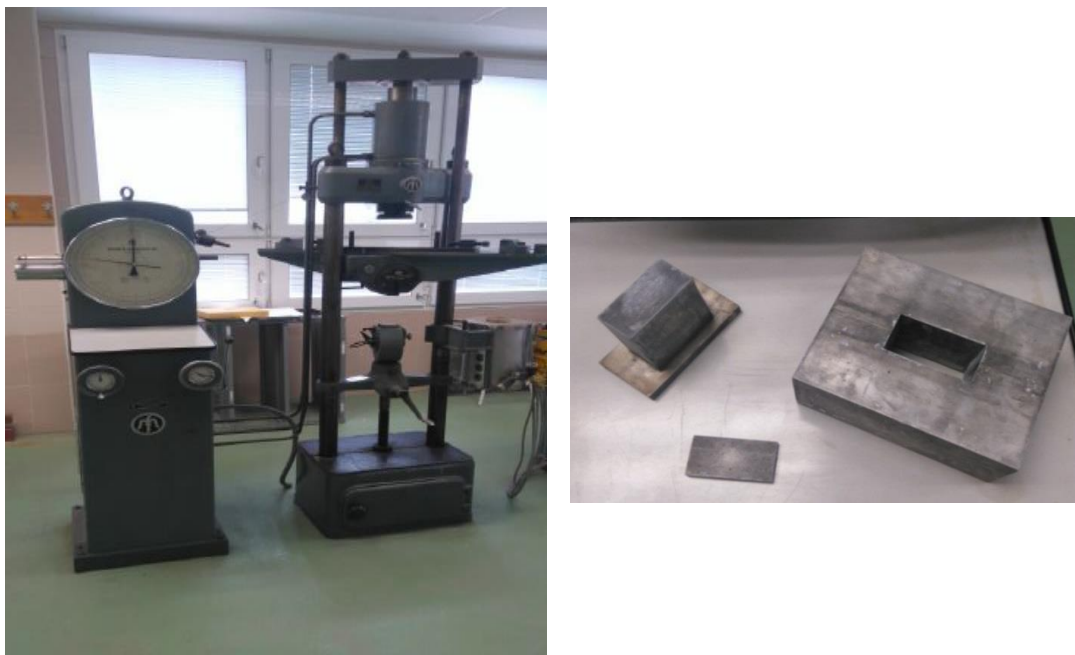


Figura 6. Prensa de compactación y matriz de conformación de los ecoladrillos.

El diagrama de flujo para preparar los ecoladrillos de cáscara de almendra se muestra en la Figura 7.

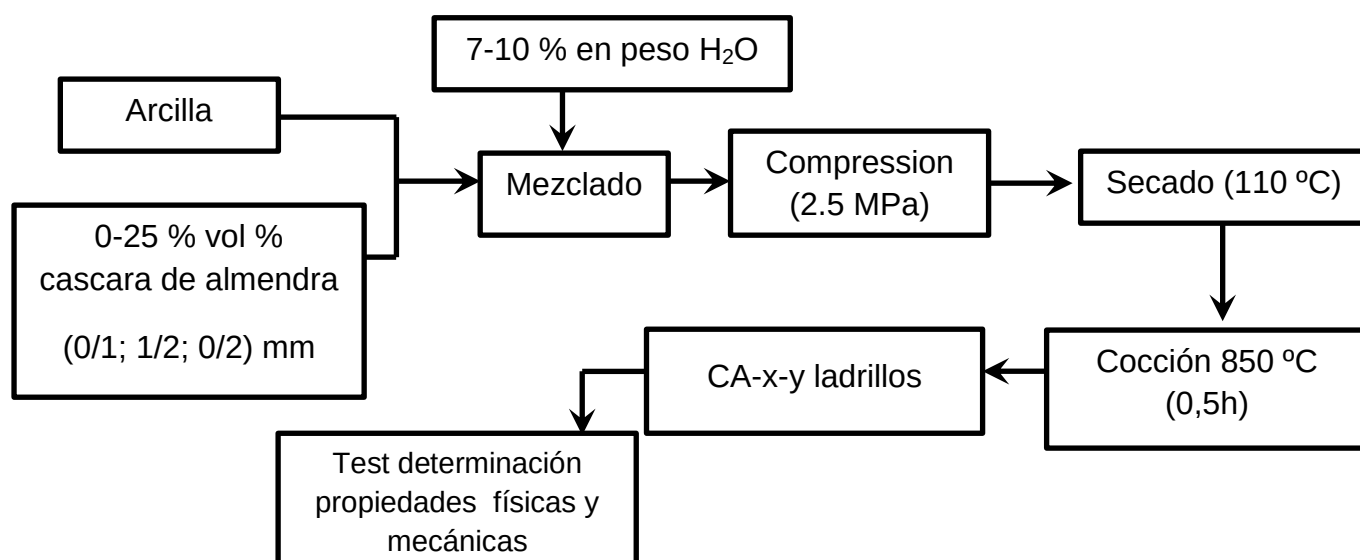


Figura 7. Diagrama de flujo de preparación de los ecoladrillos con biomasa residual de cáscara de almendra.

3.5. Caracterización de los ecoladrillos de arcilla-cáscara de almendra

Para determinar si los productos fabricados cumplen con la legislación vigente para su utilización como materiales de construcción, se han determinado sus propiedades físicas (pérdida de peso en ignición, contracción lineal, densidad aparente, absorción de agua y succión de agua) y mecánicas (resistencia a la compresión).

3.5.1. Dimensiones de las probetas

Para determinar las dimensiones de las probetas se aplica la norma EN 772-16:2011 (UNE-EN 772-16, 2011). Las mediciones se realizaron sobre todas las probetas, en el punto medio de cada una de éstas.

Se determinó la longitud, altura y anchura de la muestra, así también como la media de los valores obtenidos para cada una de las probetas individuales (Figura 8).

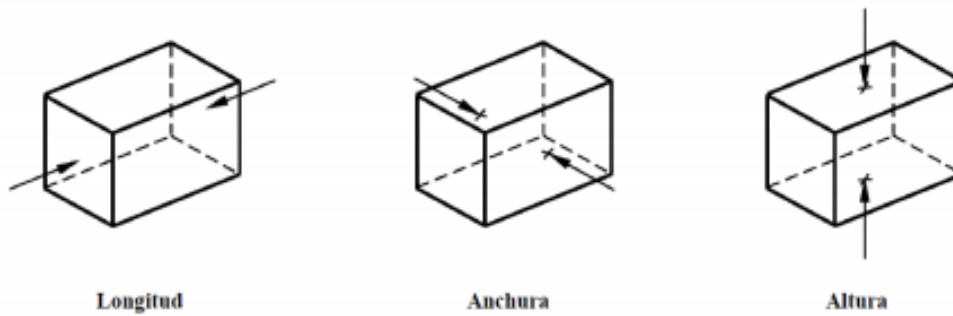


Figura 8. Posición de mediciones de las probetas.

Para determinar la longitud, anchura y altura de la muestra, se realizó la media de los valores obtenidos sobre cada una de las probetas individuales. El resultado se expresó redondeando a los 0,1mm.

3.5.2. Pérdida de peso tras sinterización

La pérdida de peso tras sinterización se determina pesando la muestra conformada después de la etapa de secado y después de la etapa de cocción de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ pérdida peso tras sinterización} = \frac{(\text{Peso seco} - \text{Peso tras cocción})}{\text{Peso seco}} * 100 \quad \text{Ec.(3)}$$

3.5.3. Contracción lineal

La contracción lineal se determina durante la cocción (S_t), midiendo la longitud de las muestras después de la etapa de secado (longitud de la probeta seca (L_d)) y de la etapa de cocción (longitud de la probeta después de cocción (L_f)), respectivamente, con una precisión de $\pm 0,01\text{mm}$ de acuerdo con la norma ASTM-C326 (ASTM C326, 1997).

$$S_t (\%) = \frac{(L_p - L_f)}{L_p} * 100 \quad \text{Ec. (4)}$$

3.5.4. Succión de agua

La succión de agua de un ladrillo es la velocidad inicial con la que el ladrillo toma agua por capilaridad, se mide en gramos de agua absorbidos por cada cm^2 de superficie puesta en contacto con el agua en un minuto, es decir, la cantidad de agua absorbida durante una inmersión parcial de corta duración. En este ensayo obtenemos la capacidad de agua que puede ascender por tensión capilar en una pieza. Para realizar este ensayo se sigue la norma UNE EN 772-11 (UNE-EN 772-11, 2011). Las probetas se desecan en estufa a una temperatura aproximada de 110°C hasta peso constate (P_i). Se mide la superficie de la cara de la probeta que va a entrar en contacto con el agua. Se toma una bandeja y se llena con la cantidad de agua precisa para que, una vez colocada la pieza el nivel quede constante cubriéndola aproximadamente 3mm. Transcurrido un minuto se saca la probeta, se seca superficialmente y se obtiene su peso, Q_i en gramos.

La succión de agua, expresada en gramos por centímetro cuadrado viene dada por la expresión:

$$S = \frac{Q_i - P_i}{A} \quad \text{Ec. (5)}$$

Q_i = Peso en gramos del ladrillo después de la inmersión.

P_i = Peso en gramos del ladrillo antes de la inmersión.

A = Área en centímetros cuadrados del ladrillo.

3.5.5. Densidad aparente. Porosidad aparente y Absorción de agua

La absorción de agua se realiza de acuerdo con la norma EN 772-21:2011 (UNE-EN 772-21, 2011). Para calcular el porcentaje de absorción de agua, se realizaron dos medidas del peso de las muestras. La primera tras ser secadas en la estufa, y la segunda tras 24 horas sumergidas en agua. Se determina el porcentaje de absorción de agua como sigue:

$$AB(\%) = \frac{W_h - W_s}{W_s} \cdot 100 \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde:

$AB(\%)$ = porcentaje de absorción de agua

W_h = peso húmedo [g]

La densidad aparente es la relación entre el volumen y el peso seco, incluyendo huecos y poros. Se ha determinado por el método de Arquímedes de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Densidad aparente} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Masa Seca}}{(\text{Masa Saturada} - \text{Masa Hidrostática})} * 1000 \quad \text{Ec. (7)}$$

Dónde:

Masa seca = Masa de la probeta seca

Masa saturada = Masa tras el proceso de absorción de agua

Masa Hidrostática = Masa en balanza hidrostática

Siendo 1000, la densidad del agua en kg/m^3 . Este ensayo se lleva a cabo siguiendo la Norma UNE-EN 772-13 (UNE-EN 772-13, 2001).

La porosidad aparente indica la cantidad de poros en un volumen de sólido poroso. El valor de la porosidad se mide como una fracción o porcentaje. En este trabajo, la porosidad aparente se determina según la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad aparente (\%)} = \frac{\text{Masa Saturada} - \text{Masa Seca}}{\text{Masa Saturada} - \text{Masa Hidrostática}} * 100 \quad \text{Ec. (8)}$$

3.5.6. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión de los ecoladrillos, es la carga unitaria aparente a la rotura, bajo un esfuerzo axial de compresión. Es una de las pruebas más importantes, ya que indica el esfuerzo de compresión que es capaz de soportar, valor muy útil cuando lo que se persigue es un uso estructural.

La resistencia a la compresión, realizada bajo norma EN 772-1:2011 (EN 772-1, 2011), se determinó sobre 6 probetas en una prensa MTS 810 Material Testing Systems (Figura 9). Todas las probetas fueron sometidas a un esfuerzo normal progresivamente creciente, aplicando la carga centrada en la cara superior de la probeta. La resistencia a la compresión de cada probeta se obtuvo dividiendo la

carga máxima alcanzada, F, por la superficie sometida a carga, F, siendo expresada en N/mm² con precisión de 0,1N/mm². La superficie a considerar corresponde al área de las piezas calculada multiplicando la longitud por la anchura de la probeta y expresada en mm².

Los resultados de resistencia a la compresión se obtendrán aplicando la fórmula siguiente:

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad \text{Ec.(9)}$$

Dónde:

σ_c = Resistencia a la compresión.

F= Carga máxima que admite la probeta.

A= Área media de las bases superior e inferior.



Figura 9. Prensa para ensayo de resistencia a compresión. MTS 810. Material Test System.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de las materias primas

4.1.1. Distribución del tamaño de partícula de la arcilla

La distribución de tamaños de partícula de la arcilla se muestra en la Figura 10. El tamaño medio de partículas de la arcilla, D_{50} es de 12,2 μm . La fracción principal de la arcilla está constituida principalmente por partículas del tamaño del limo (63 – 2000 μm) conteniendo una proporción parecida de partículas finas del tamaño de la arcilla y del tamaño de la arena (Tabla 1).

Tabla 1. Distribución de tamaño de partículas de la arcilla

Distribución del tamaño de partículas (mm)	Arcilla (%part.)
Contenido en arcilla < 0,002	7,35
Contenido en limo (0,002-0,063)	83,90
Contenido en arena (0,063 -2)	8,75

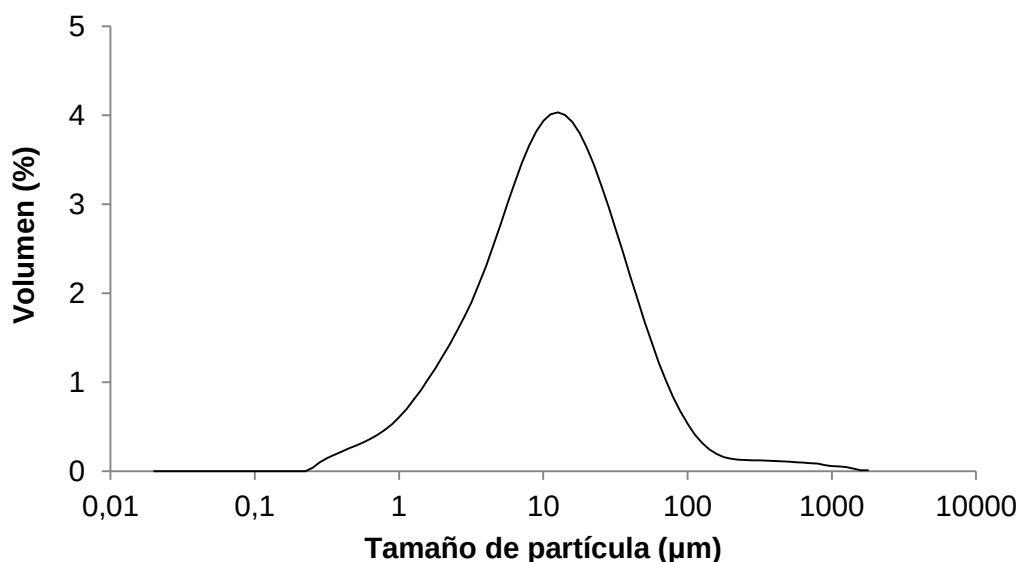


Figura 10. Distribución de tamaño de partícula de la arcilla.

4.1.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)- Difracción de rayos X (DRX)

La composición química de la arcilla usada como matriz de los ladrillos y de la cáscara de almendra tras ignición a 850 °C se muestra en la Tabla 2. La arcilla está compuesta principalmente por SiO₂ (44,06 %) como óxido predominante, y elevadas cantidades de Al₂O₃ (16,08), CaO (11,21%) y Fe₂O₃ (5,5 %). Presentando además NaO (0,7 %), K₂O (3,3 %) y MgO (3,6 %) los cuales le confieren una alta capacidad de fusión. El alto contenido en SiO₂ en la mezcla se corresponde con el cuarzo presente en su composición mineralógica (Figura 11), mientras que la presencia de CaO y MgO corresponde a la calcita y dolomita presente en la arcilla. Por otra parte los principales filosilicatos son chamosita, fengita y preiswerkita, los cuales le confieren la capacidad de fusión y la plasticidad necesaria para ser usada a nivel industrial (Sánchez-Muñoz & Carda-Castellò, 2003).

Tabla 2. Composición química de la arcilla y de la cáscara de almendra tras combustión a 850 °C

Material	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Zr (ppm)	LoI (%)
Arcilla	44,06	16,08	5,48	0,07	3,63	11,21	0,69	3,34	0,66	0,14	161,5	14,03
CA	6,59	2,27	0,98	0,03	3,59	17,82	0,57	37,78	0,12	3,63	29,60	25,67

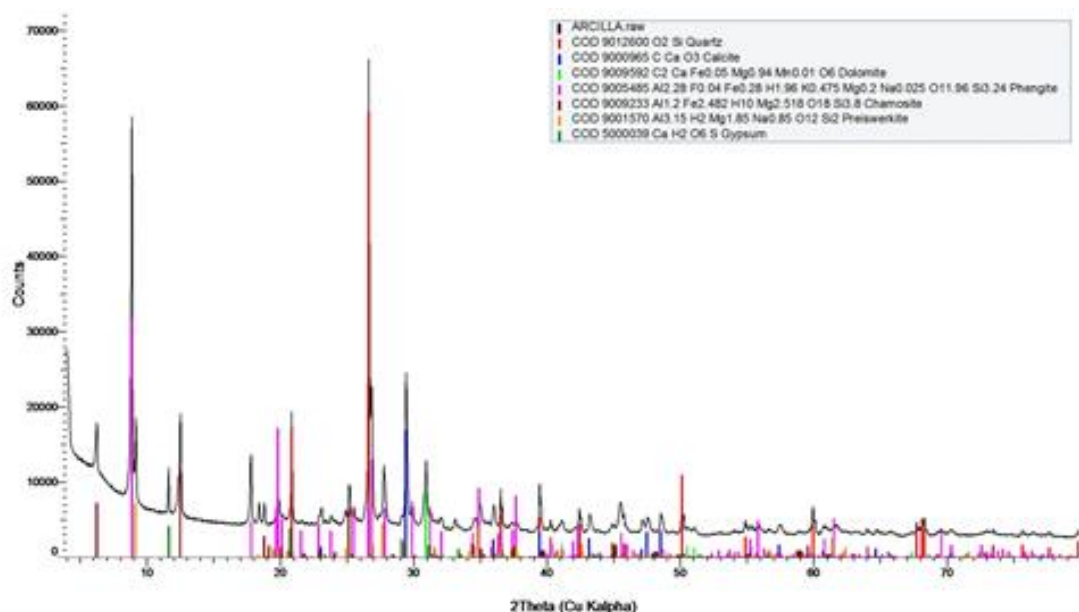


Figura 11. Difractograma de rayos X de la arcilla.

La cáscara de almendra es principalmente un residuo orgánico, con un contenido en cenizas tras su combustión del 1,06 %. La composición química de las cenizas es del 37,8 % de K_2O y de un 17,8 de CaO , presentado cantidades inferiores al 10 % de SiO_2 , P_2O_5 , MgO y Al_2O_3 (Tabla 2).

4.1.3. Análisis térmico diferencial (ATD)-Análisis termogravimétrico (ATG)

Los resultados del análisis térmico y diferencial hasta $1000^{\circ}C$ de la cáscara de almendra empleada como aditivo aligerante, se puede observar en la Figura 12.

La curva de análisis ATD-ATG de la cáscara de almendra es típica de un combustible sólido. En ella se puede observar la pérdida de humedad del 1,8 % ocurre entre 20 y $200^{\circ}C$. La más importante pérdida de peso ocurre entre los 200 y los $500^{\circ}C$ debido a la descomposición de la materia orgánica (97,1%), como indican los dos picos exotérmicos centrados a $330^{\circ}C$ y $460^{\circ}C$. Los compuestos volátiles queman primero (primer pico) seguido de los componentes no volátiles (segundo pico). Por tanto, el residuo puede ser combustionado totalmente en el cuerpo de la arcilla a bajas temperaturas y en el amplio rango de 200 - $500^{\circ}C$, pudiéndose emplear

para generar porosidad en el cuerpo de la arcilla. Su combustión además apenas produce cenizas.

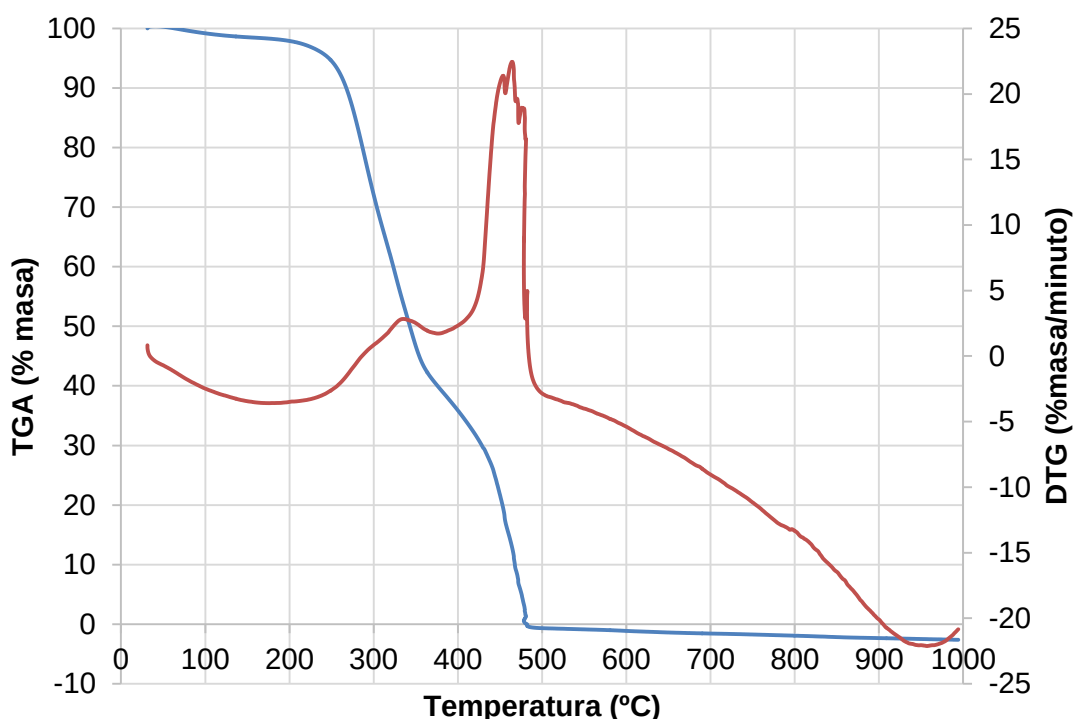


Figura 12. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la cáscara de almendra.

4.1.4. Análisis químico elemental

Se ha determinado el contenido de C, H, N y S mediante análisis elemental tanto de la arcilla como del residuo cáscara de almendra (Tabla 3).

Tabla 3. Análisis CNHS de la arcilla y de la cáscara de almendra

Muestra	%C	%H	%N	%S
Arcilla	2,14	0,34	0,025	0,0
Cáscara almendra	49,23	6,33	0,29	0,0

El contenido de materia orgánica de la arcilla es pequeño, no obstante es importante hacer notar el alto contenido de carbono e hidrógeno del residuo de acuerdo con el ATD-ATG. Además es interesante destacar el bajo contenido en

nitrógeno y la ausencia de azufre, lo que indica la no generación de emisiones de NO_x y SO_x durante su combustión.

La cáscara de almendra presenta un poder calorífico de 18.340 kJ/kg. En general, en la fabricación de ladrillos se incluyen algunos materiales que contienen materia orgánica, como el coque o el orujo de oliva, que proporcionan algunas de las necesidades caloríficas del proceso de cocción. En general en la fabricación de ladrillos se incluyen algunos materiales con contenido en materia orgánica variable como el coque o el orujo de oliva (De la Casa et al., 2009). La cáscara de almendra tiene una potencia calorífica similar y ligeramente superior al orujo de olivo (18.000 kJ / kg), la adición de 1% en peso de estos residuos al cuerpo de arcilla representa 180kJ / kg, equivalente a un 6,0-18% de los requisitos energéticos dependiendo del material de construcción (Rentz et al., 2001).

4.1.5. Plasticidad.

El índice de plasticidad (I.P.) de la arcilla es 19,6 %, presentando un I.P. adecuado para su uso en la producción de cerámicos (Tabla 4). Los materiales plásticos que presentan un I.P. inferior al 10% no son apropiados para la producción de cerámicas, debido a problemas relacionados con el contenido de agua de extrusión, cambios dimensionales no adecuados e incluso debido a la aparición de grietas en las piezas.

Tabla 4. Valores de I.P. y contenido en carbonatos de la arcilla

Muestra	I.P.(%)	% de CaCO_3
Arcilla	19,6	19%

4.2. Caracterización de los ecoladrillos de arcilla-cáscara de almendra

Durante el tratamiento térmico, además de observarse cambios en la masa y dimensiones de las probetas, éstas muestran un cambio de coloración, volviéndose más rojizas al calentarlas. Tanto después de la etapa de secado de las piezas conformadas como del proceso de cocción no se observaron defectos, tales como

grietas (Figura 13). A pesar de su alto contenido de materia orgánica, la adición cáscara de almendra no da lugar a la aparición del defecto conocido como corazón negro. El corazón negro, también llamado núcleo de reducción, es una coloración oscura que aparece en el interior del ladrillo debido a la combustión insuficiente de la materia orgánica en ausencia de oxígeno, que dará lugar a monóxido de carbono (CO) que en presencia de óxido férrico (Fe_2O_3), producirá óxido ferroso (FeO) de color gris oscuro. El corazón negro puede causar hinchazón, decoloración de las piezas e incluso la pérdida de resistencia mecánica. Se usaron lotes de 10 muestras por cada test. La media de los resultados obtenidos se presenta y se discute en esta sección.



Figura 13. Probetas antes y después del proceso de cocción.

4.2.1. Pérdida de peso tras sinterización

La pérdida de peso tras sinterización de la arcilla a 850°C es del 15,3% y se puede atribuir principalmente a la materia orgánica de la arcilla, a la eliminación del agua estructural de los minerales de la arcilla, debido a reacciones de deshidroxilación, y a la descomposición del carbonato de calcio (19 % en peso). A medida que se va adicionando cantidades crecientes de cáscara de almendra a la arcilla, se produce un incremento proporcional en la pérdida de peso tras sinterización, tanto mayor cuando aumenta el porcentaje de sustitución de la biomasa, e independientemente del tamaño de partícula de la biomasa para los

tamaños 0/1 mm y 1/2 mm. Sin embargo la pérdida de peso para los ladrillos que incorporan cáscara de almendra en tamaño 0/2 mm apenas se modifica con el contenido en biomasa. Este incremento en la pérdida de peso es debido a que la materia orgánica contenida en la biomasa como celulosa, hemicelulosa y lignina, combustiona completamente a la temperatura de cocción como previamente ha indicado el ATD-ATG formando CO_2 y aumentando la porosidad de la matriz de arcilla. Estos resultados (Figura 14) indican que la cáscara de almendra se puede adicionar a la arcilla para generar porosidad, debido a que la formación de porosidad conduce a una disminución de la masa al ser el aire más ligero que la arcilla.

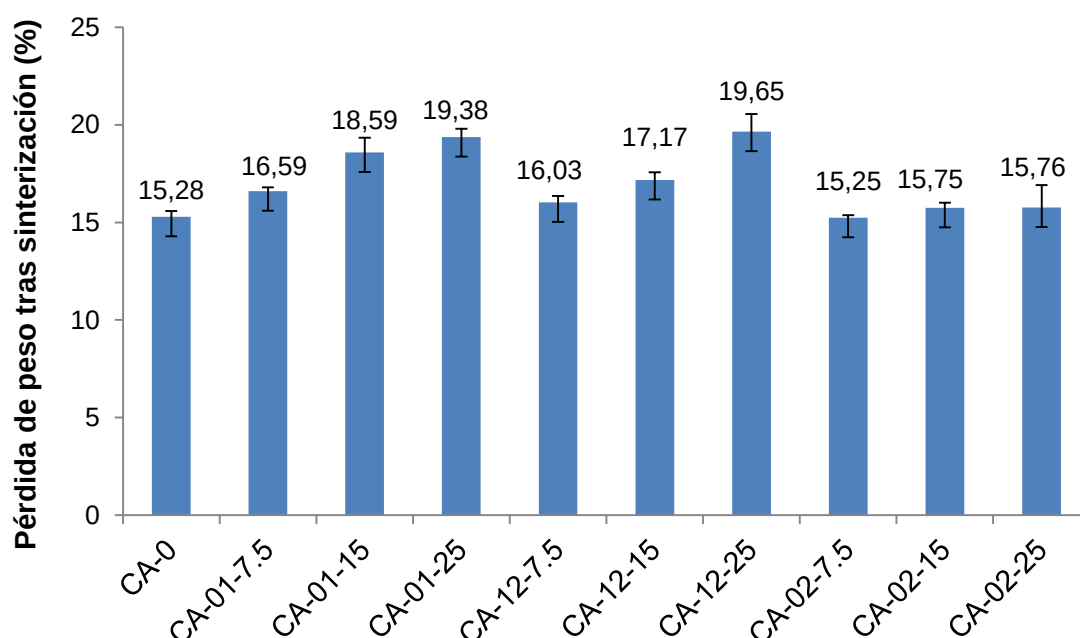


Figura 14. Pérdida de peso por ignición de los ladrillos que contienen distinto volumen de biomasa en tamaños de grano 0/1; 1/2 y 0/2 mm.

4.2.2. Contracción lineal

La calidad de los ladrillos se puede asegurar por el grado de contracción lineal. Normalmente, para que los ladrillos se consideren de buena calidad, la contracción lineal debe ser inferior al 8%. Se puede observar en la Figura 15 que la incorporación de biomasa cambia la contracción lineal de los ladrillos, cambiando esta propiedad con la cantidad de biomasa adicionada y con el tamaño de partícula, oscilando entre el -0,19 % de la arcilla y el -1.07% para la muestra CA-01-25.

Aunque los mecanismos de sinterización producen una mayor proximidad entre en las partículas y, por lo tanto, provocan contracción, las probetas de arcilla y las probetas que contienen cáscara de almendra se expanden ligeramente cuando son cocidas a 850°C indicando un comportamiento típico en cocción de pastas porosas donde la cantidad de líquido que se genera es pequeña. La cantidad de fase líquida generada durante el proceso de cocción determina el grado de contracción de los ladrillos, mientras que el grado de expansión es causado por la cantidad de gases causados por la descomposición de los componentes gaseosos que expanden los poros (He et al., 2012). Esto puede ser debido al elevado contenido en cuarzo de la arcilla que es inerte en el intervalo de temperaturas estudiado que reduce la contracción de la pieza, así como al incremento de la porosidad originada por el elevado contenido en carbonatos de la arcilla y de materia orgánica de la biomasa cáscara de almendra.

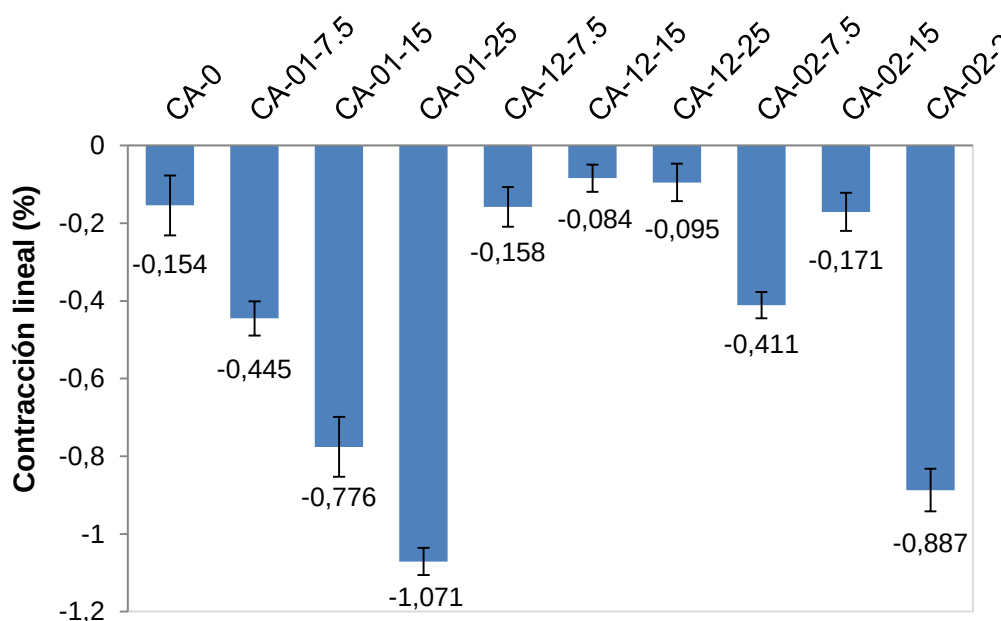


Figura 15. Contracción lineal de los ladrillos de arcilla y cáscara de almendra en función del contenido en volumen de biomasa y tamaño de partícula de la biomasa.

4.2.3. Densidad aparente

La densidad aparente de los ladrillos control fue de 1,623 g/cm³. De acuerdo con otros estudios (Bories et al., 2014; Demir, 2008), la adición de biomasa en la matriz de arcilla, produce una disminución de la porosidad aparente debido a su

combustión durante el periodo de sinterización, formando porosidad en el cuerpo de la arcilla

La densidad aparente decrece proporcionalmente con el incremento de cáscara de almendra (Figura 16), disminuyendo esta propiedad entre 12,5 y un 19,8 % con la adición del 7,5 y el 25 % vol. de biomasa con un tamaño de partícula de 0/1 mm, entre un 12,7 y un 17,3 % con la adición del 7,5 y 25 % en vol. de cáscara de almendra con un tamaño de partícula de 1/2 mm y entre el 14,1 y el 17,5 % con la adición del 7,5 y 25 % vol. de aditivo aligerante con un tamaño de partícula de 0/2 mm. Se observa que el factor más determinante es el volumen de biomasa adicionado, no observándose diferencias significativas en relación al tamaño de partícula de la cáscara de almendra. Por tanto, la adición de altos contenidos de cáscara de almendra a la arcilla mejorará las propiedades térmicas del material, pero producirá un efecto negativo en las propiedades mecánicas, dando lugar a ladrillos con baja resistencia a la compresión.

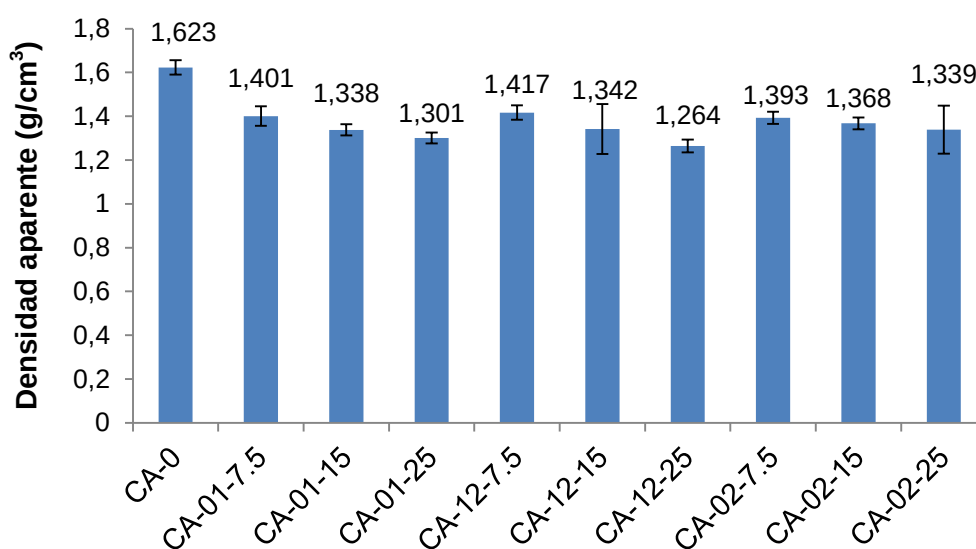


Figura 16. Densidad aparente de las probetas después del proceso de cocción en función del contenido en cáscara de almendra y del tamaño de partícula.

4.2.4. Absorción de agua

La porosidad de las piezas cocidas puede ser de dos tipos, abierta o cerrada. La porosidad abierta se puede determinar a partir de valores de absorción de agua. Cuanto menor es la absorción de agua, se espera que estos tengan una mayor durabilidad y más resistencia al medio.

Los ensayos de absorción de agua realizados muestran que la adición del residuo cáscara de almendra produce un aumento de la porosidad abierta, existiendo una relación lineal entre la porosidad abierta y el porcentaje en volumen de biomasa adicionada. De acuerdo con la Figura 17 la absorción de agua de los ladrillos control conteniendo sólo arcilla 25,96 % incrementa con la adición de pequeñas cantidades de cáscara de almendra un 16,8, 19,0 y un 21,5 % con la adición del 7,5 % vol. de cáscara de almendra con un tamaño de partícula de 0/1; 1/ y 0/2 mm, respectivamente. La incorporación de cantidades crecientes de biomasa produce un aumento en la absorción de agua siendo más pronunciado con la incorporación del 25 % en vol. de cáscara de almendra con un tamaño de partícula de 1/2 mm. La absorción de agua varían entre el 25,96 para los ladrillos control y el 35,58 % para los ladrillos CA-12-25%. Los de absorción de agua tanto del ladrillos control como la de los eco-ladrillos conteniendo biomasa son superiores al valor del 20 % recomendable para que los ladrillos tengan una buena durabilidad (Phonphuak & Chindaprasirt, 2015), no obstante, los ladrillos podrían ser usados en lugares no expuestos a la intemperie (Velasco et al., 2015).

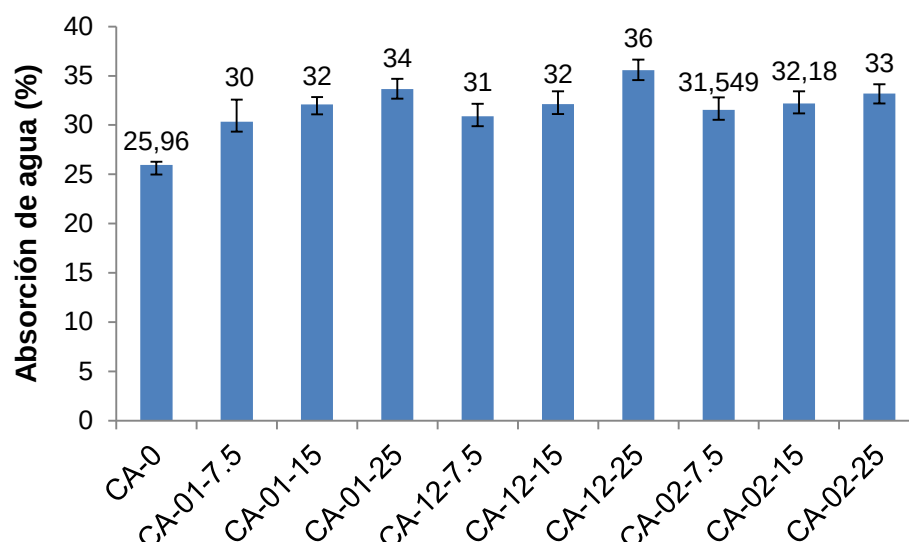


Figura 17. Efecto de la adición de distintos % en volumen de cáscara de almendra y del tamaño de partícula en la absorción de agua.

4.2.5. Succión de agua

La succión de agua indica la adherencia entre el ladrillo y el mortero. En la Figura 18 se representa la variación de la succión de agua en función del porcentaje en volumen adicionado de cáscara de almendra y del tamaño de partícula de la biomasa. La succión de agua en los ladrillos control de arcilla es de $0,30 \text{ g/cm}^2\text{min}$ incrementando esta propiedad considerablemente con la adición de biomasa, aumentando hasta $0,41 \text{ g/cm}^2\text{min}$, $0,38 \text{ g/cm}^2\text{min}$ y $0,35 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ con la adición del 7,5 % vol. de residuo con tamaños de partícula de 0/1; 1/2 y 0/2 mm respectivamente. La absorción de agua incrementa en mayor proporción entre un 41,8 y un 61,2 % con la adición del 25% vol. de biomasa. Por tanto, la adición de cáscara de almendra en cualquier proporción y para cualquier tamaño de partícula produce un aumento de la porosidad interconectada superficial, como cabría esperar de acuerdo con los datos de absorción.

Valores de succión de agua superiores a $0,45 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$ deben evitarse de acuerdo con la normativa (Real Decreto 314/2006, 2006), ya que podrían dar lugar a ladrillos con defectos y menos durabilidad. Los ladrillos con alta succión de agua quitan el agua al mortero causando un curado inadecuado del mismo. Sin embargo, si el valor de succión del agua es superior a $0,15 \text{ g/cm}^2 \text{ min}$, se necesita una breve inmersión en el agua del ladrillo antes de su colocación para evitar la deshidratación

del mortero. Todos los eco-ladrillos excepto los ladrillos CA-12-25 cumplen la normativa, aunque deben humedecerse antes de su colocación.

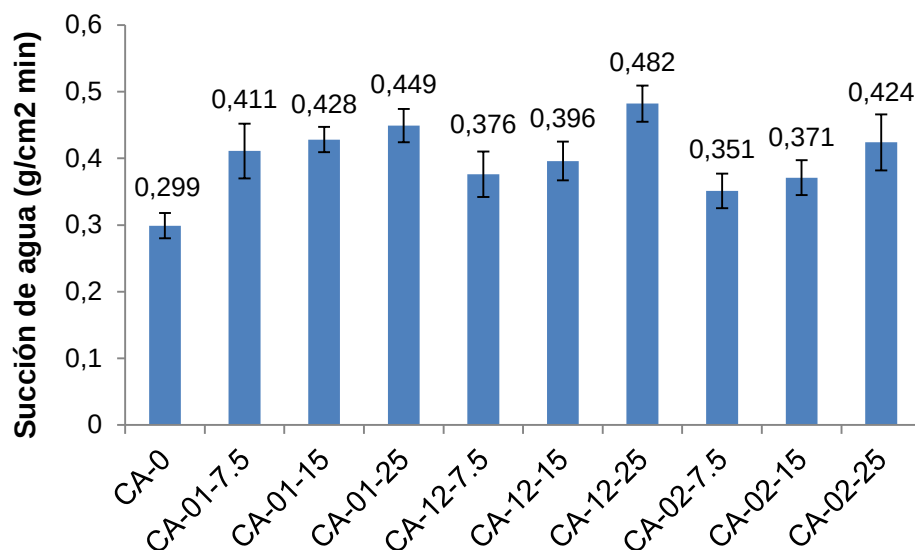


Figura 18. *Succión de agua en función del contenido de cáscara de almendra y del tamaño de partícula adicionado a la arcilla.*

4.2.6. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión en materiales cerámicos es el índice de calidad ingenieril más importante en materiales de construcción, ya que estos materiales ejercen funciones estructurales en el edificio.

Los resultados de los ensayos de resistencia a compresión de los ladrillos de arcilla y de las mezclas arcilla-cáscara de almendra, se muestran en la Figura 19. La resistencia mecánica de los ladrillos control es de 62,8 MPa. La incorporación de biomasa afecta a las propiedades mecánicas. Así la incorporación del 7,5 % en vol. de residuo produce una reducción de entre el 51,8-56,1 % obteniendo valores de resistencia a la compresión de 30,29; 33,71 y 35,21 MPa para los ladrillos CA-01-7,5; CA-12-7,5 y CA-02-7,5 respectivamente. Con la adición de mayores cantidades de biomasa (25 % en vol.) la resistencia se reduce hasta aproximadamente 16 MPa, lo que indica una reducción de aproximadamente el 75 %. La menor densificación y el incremento en la porosidad abierta con la adición de cantidades crecientes de biomasa, da lugar a la formación de poros alargados irregulares y otras imperfecciones microscópicas que pueden actuar como concentradores de tensiones disminuyendo la resistencia a la compresión. De acuerdo con la norma

europea EN-772-1 (UNE-EN 772-1, 2011) y la norma ASTM C62-10 (ASTM C62-10, 2010) la resistencia a la compresión debe estar comprendida entre 10 MPa para los ladrillos no expuestos a la intemperie y 20 MPa en el caso de los ladrillos expuestos a condiciones climáticas severas. Por tanto, todos los eco-ladrillos que incorporan hasta el 15 % en vol. de residuo cumplen la normativa, no pudiéndose usar los ladrillos con mayor contenido en cáscara de almendra (25 % en vol.) en condiciones climáticas severas al presentar una resistencia a la compresión <20 MPa.

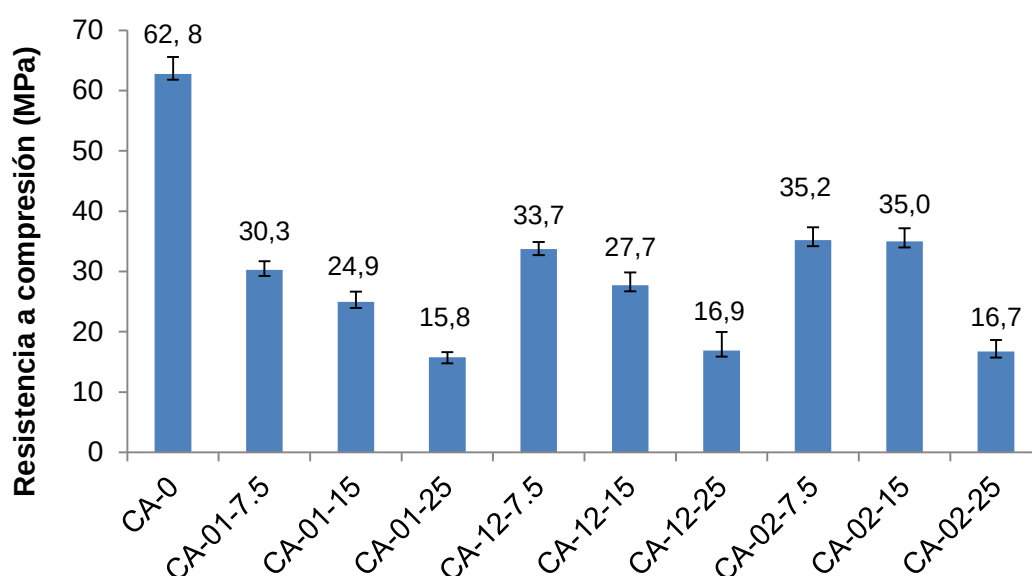


Figura 19. Resistencia a la compresión de los ladrillos en función de la cantidad de cáscara de almendra adicionada y del tamaño de partícula empleado.

En la tabla 5 se resumen las propiedades físicas y mecánicas de los eco-ladrillos de arcilla- cáscara de almendra.

Tabla 5. *Propiedades de ladrillos de construcción de arcilla-cáscara de almendra.*

Propiedad						
Muestra	Pérdida de peso tras sinterización (%)	Contracción lineal (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Absorción de agua (%)	Succión de agua (%)	Resistencia a compresión (MPa)
CA-0	15,28	-0,154	1,623	25,96	0,299	62,78
CA-01-7,5	16,60	-0,445	1,401	30,334	0,411	30,29
CA-01-15	18,59	-0,776	1,338	32,084	0,428	24,94
CA-01-25	19,38	-1,071	1,301	33,668	0,449	15,79
CA-12-7,5	16,03	-0,158	1,417	30,898	0,376	33,72
CA-12-15	17,17	-0,084	1,342	32,109	0,396	27,72
CA-12-25	19,66	-0,095	1,264	35,578	0,482	16,89
CA-02-7,5	15,24	-0,411	1,393	31,549	0,351	35,21
CA-02-15	15,75	-0,171	1,368	32,180	0,371	34,99
CA-02-25	15,76	-0,887	1,339	33,186	0,424	16,74

5. CONCLUSIONES

El presente estudio ha demostrado la posibilidad de obtener ecoladrillos ligeros empleando cáscara de almendra como aditivo aligerante. La propuesta planteada pretende dar un uso alternativo al residuo, cáscara de almendra, empleado actualmente como alimento del ganado y como biocombustible. La incorporación de esta biomasa en el cuerpo de la arcilla pretende conseguir un material cerámico ligero y con beneficios ambientales. Basándonos en los resultados experimentales obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El porcentaje en volumen de cáscara de almendra utilizado afecta significativamente a las propiedades tecnológicas de los ecoladrillos, mientras que el tamaño de partícula del aditivo aligerante (0/1; 1/2 y 0/2 mm) no tiene apenas influencia.

- Los resultados obtenidos en los ensayos realizados a los ecoladrillos indican que la adición del aditivo aligerante produce un incremento en la porosidad, absorción y succión de agua, relacionado con una disminución de la densidad aparente y de la resistencia a la compresión. Por tanto, es necesario encontrar una solución de compromiso entre las propiedades térmicas (mejoradas con la disminución de la densidad) y mecánicas para obtener productos más eficientes.
- El mejor compromiso se obtiene para la incorporación de un 15 % vol. de cáscara de almendra, consiguiendo una disminución de la densidad aparente de aproximadamente el 17 %, un incremento del 32 % de la absorción de agua y una disminución de la resistencia a la compresión de entre el 45 y 55 % con respecto a los ladrillos control. Sin embargo los valores de resistencia a la compresión son superiores a los que establecen la normativa para su uso como elemento estructural.
- Por tanto, el uso de la cáscara de almendra como aditivo aligerante en la fabricación de ladrillos de arcilla presenta ventajas tecnológicas y económicos, conduciendo a la reducción de los costes debido al empleo de biomasa por sustitución de la arcilla, reducción del consumo de combustible en la etapa de cocción debido al poder calorífico del residuo, así como reducción de los costes de transporte debido a la producción de ladrillos más ligeros. Además su producción genera ventajas medioambientales como la reducción de las emisiones de CO₂ durante el proceso de cocción y del consumo energético de los edificios al conseguir una mejora de la capacidad de aislamiento térmico.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Arad S., & Yaron A. (1992). Natural pigments from red microalgae for use in foods and cosmetics. *Trends in Food Science and Technology*, 3(C), 92–97. [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(92\)90145-M](https://doi.org/10.1016/0924-2244(92)90145-M).
- ASTM C326, 1997. Test Method for Drying and Firing Shrinkage of Ceramic Whiteware Clays. American Society for Testing and Materials.

- ASTM C62-10, 2010. Standard Specification for Building Brick (Solid Masonry Units Made From Clay or Shale).
- ASTM D-2974, 1987. Standard Test Method for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other organic Soils.
- Banhidi V, & Gomze LA., (2008). Improvement of insulation properties of conventional brick products. *Mater Sci Forum*;589:1–6.
- Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., & Taurino, R. (2013). Management of agricultural biomass wastes: Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Management*, 33(11), 2307–2315. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.014>.
- Białecka-Florjańczyk E., Krzyczkowska J., Stolarzewicz I., & Kapturowska A. (2012). Synthesis of 2-phenylethyl acetate in the presence of *Yarrowia lipolytica* KKP 379 biomass. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 74(3–4), 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.10.010>.
- Bories C., Borredon M.E., Vedrenne E., & Vilarem G., (2014). Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: a review. *J Environ Manage*; 143:186–96.10.
- Braungart M., & McDonough W., (2002). *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things*, North Point Press, New York.
- Chandra R., Takeuchi H., & Hasegawa T., (2012). Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1462–1476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>.
- Chiang K-Y, Chou P-H, Hua C-R, Chien K-L, & Cheeseman C., (2009). Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *J Hazard Mater*;171:76–82.
- De la Casa J.A., Loriteb M., Jiménez J., & Castro E., (2009). Valorisation of wastewater from two-phase olive oil extraction in fired clay brick production, *J. Hazard. Mater.* 169 271–278.

- Demir I., (2006). An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. *Build Environ*; 41:1274–1278.
- Demir I. (2008). Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. *Waste Management*, 28(3), 622–627. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.019>
- Demirbas M.F., Balat M., & Balat H., (2011). Biowastes-to-biofuels. *Energy Conversion and Management* 52 (4), 1815–1828].
- Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, (2009). DOUE núm. 140, de 5 de junio de 2009, páginas 16-62.
- Dondi M., Guarini G., Raimondo M., & Zanelli C., (2009). Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Manag*, 29, pp. 1945-1951.
- Dondi M., Marsigli M., & Fabbri B., (1997). Recycling of industrial and urban waste in brick production. A review”. *Tile & Brick Int.* 13 (3), pp. 218-225.
- Dondi M., Guarini G., Raimondo M., Zanelli C., Fabbriche D.D., & Agostini A., (2010). Recycling the insoluble residue from titania slag dissolution (Tionite) in clay bricks. *Ceram Int*, 36, pp. 2461-2467.
- Eco-Innovation Observatory, Resource-efficient construction. The role of ecoinnovation for the construction sector in Europe, Eco-Innovation Observatory, 2011.
- Elías Castells X. (2009). Tecnologías aplicadas al tratamiento de residuos. Valorización y fabricación de materiales a partir de residuos. En: *Reciclaje de Residuos Industriales*. 2ª Ed. pp. 91-172. *Díaz de Santos*. España.
- Eliche-Quesada D, Felipe-Sesé M A; López-Pérez JA, & Infantes-Molina A., (2017bE). Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. *Ceram Int* 43 463–475.
- Eliche-Quesada D, Corpas-Iglesias FA, Perez-Villarejo L, & Iglesias-Godino FJ., (2012). Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Constr Build Mater*; 34:275–84.
- Eliche-Quesada D., Pérez-Villarejo L., Iglesias-Godino F. J., Martínez-García C., & Corpas-Iglesias F. A., (2011). Incorporation of coffee grounds into clay brick production. *Advances in Applied Ceramics*, 110(4), 225–232.

<https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000006>.

- ESHORIZONTE 2020. Portal español del Programa Marco de Investigación e Innovación de la Unión Europea. <http://www.eshorizonte2020.es/23>.
- García-Maraver A., Zamorano M., Ramos-Ridao A., & Díaz L. F., (2012). Analysis of olive grove residual biomass potential for electric and thermal energy generation in Andalusia (Spain). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 745–751. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.08.040>.
- He H., Yue Q., Su Y., Gao B., Gao Y., Wang J., & Yu H., (2012). Preparation and mechanism of the sintered bricks produced from Yellow River silt and red mud, J. Hazard. Mater. 203-204 53-61.
- Mafart P., Mafart E., & Emile B., (1994). Ingeniería industrial alimentària. Retrieved from <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=UCC.xis&B1=Buscar&formato=1&cantidad=50&expresion=Mafart,Pierre>.
- Nabais J. M. V., Laginhas C. E. C., Carrott P. J. M., & Ribeiro Carrott M. M. L., (2011). Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*, 92(2), 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.03.024>.
- Phonphuak N., & Thiansem S. (2012). Using charcoal to increase properties and durability of fired test briquettes. *Construction and Building Materials*, 29, 612–618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.018>.
- Phonphuak N., & Chindaprasirt P., (2015). Types of waste, properties, and durability of pore-forming waste-based fired masonry bricks. *Eco-efficient masonry bricks and blocks*, pp. 103-127.
- Placitelli J.C., (2012). Techos verdes para reverdecer las ciudades. *Ecohabitar*. 34 <http://www.ecohabitar.org/techos-verdes-para-reverdecer-las-ciudades>.
- Raut A.N., & Gomez C.P., (2017). Development of thermally efficient fibre-based eco-friendly brick reusing locally available waste materials. *Constr Build Mater*, 133, pp. 275-284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.055>.
- Raut S.P., Ralegaonkar R.V., & Mandavgane S.A., (2011). Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: a review of waste-create bricks. *Constr Build Mater*, 25, pp. 4037-4042.

- Real Decreto 314/2006; 2006.Código Técnico de Edificación CTE, Madrid.
- Rentz O., Schmittinger A., Jochum R., & Schultmann F., (2001). Exemplary investigation into the state of practical realisation of integrated environmental protection within the ceramics industry under observance of the IPPC-directive and the development of BAT reference documents, Research project 298 94 313/07, Environmental Research Plan of the Federal Minister for the Environment, Nature Conservation and Safety, French-German Institute for Environmental Research University of Karlsruhe; 44–52.
- Russ W., Mörtel H., & Meyer-Pittroff R., (2005). Application of spent grains to increase porosity in bricks. *Construction and Building Materials*, 19(2), 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.05.014>.
- Sánchez-Muñoz L., & Carda-Castellò J.B., (2003). Materias primas y aditivos cerámicos. Vol. 2.2. Faenza Editrice Ibérica S.L., Castellón.
- Sutcu M., Ozturk S., Yalamac E., & Gencel O., (2016). Effect of olive mill waste addition on the properties of porous fired clay bricks using Taguchi method. *J Environ Manage*, 181, pp. 185-192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.023>
- UNE-EN 772-1, 2011. Methods of Test for Masonry Units – Part 1: Determination of Compressive Strength.
- UNE-EN 772-11, 2011. Methods of Test for Masonry Units – Part 11: Determination of Water Absorption of Aggregate Concrete, Manufactured Stone and Natural Stone Masonry Units due to Capillary Action and the Initial Rate of Water Absorption of Clay Masonry Units.
- UNE-EN 772-13, 2001. Methods of test for masonry units - Part 13: Determination of net and gross dry density of masonry units (except for natural stone).
- UNE-EN 772-16:2011. Aenor, 2011. Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 16: Determinación de las dimensiones.
- UNE-EN 772-21: 2011. Aenor, 2011. Métodos de ensayo de piezas para fábricas de albañilería. Parte 21: Determinación de la absorción de agua de piezas para fábrica de albañilería de arcilla cocida y silicocalcáreas por absorción de agua fría.

- Velasco, P.M., Ortiz, M.P.M., Giró, M.A.M., Melia, D.M., & Rehbein, J.H., (2015). Development of sustainable fired clay bricks by adding kindling from vine shoot: Study of thermal and mechanical properties. *Appl Clay Sci*, 107, pp. 156-164.