

Proyecto Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

Desarrollo de conglomerantes hidráulicos de carretera empleando cáscara de huevo como componente. Influencia del tamaño de partícula.

Autor: Purificación Pradas Calvo

Tutor: Carlos Leiva Fernández

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019





Proyecto Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

**Desarrollo de conglomerantes hidráulicos de  
carretera empleando cáscara de huevo como  
componente. Influencia del tamaño de partícula.**

Autor:

Purificación Pradas Calvo

Tutor:

Carlos Leiva Fernández

Profesor titular

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla  
Sevilla, 2019



Proyecto Fin de Grado: Desarrollo de conglomerantes hidráulicos de carretera empleando cáscara de huevo como componente. Influencia del tamaño de partícula.

Autor: Purificación Pradas Calvo

Tutor: Carlos Leiva Fernández

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2019



# Agradecimientos

---

Con este proyecto termina una etapa importante en mi vida, una etapa de mucho esfuerzo y sacrificio.

En mi primer lugar y sobretodo a mi madre, por ser mi ejemplo, por darme ánimos y fuerzas para continuar, pero sobretodo por apoyarme en los momentos difíciles, por su comprensión y confiar siempre en mí.

A los buenos compañeros y amigos de la ETSI por el apoyo, por el esfuerzo en grupo que siempre sabe a menos y sobretodo por alegrarme los días en la escuela y hacer las cosas más fáciles.

A mis amigos de siempre, esos que considero familia, por estar siempre ahí para apoyarme en todo y por darme mucha vida fuera de las paredes de la escuela.

Por último dar las gracias a mi tutor, Carlos Leiva por ofrecerme la oportunidad de realizar este proyecto, por su disponibilidad y ayuda.





# Resumen

---

Con las grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que se producen al utilizar combustibles fósiles y por el gran coste que conlleva surge la necesidad ambiental y económica de buscar un sustituto parcial de esta materia prima que reduzca las emisiones, en este caso relacionado con la industria del cemento.

De esta manera se busca reutilizar un residuo que en otro caso sería totalmente desechado para emplearlo como aditivo en la producción de conglomerantes hidráulicos. En concreto, este proyecto se centra en la reutilización de cáscaras de huevo de gallina procedentes de la industria alimentaria. Este residuo es de especial interés debido a su alto contenido en carbonato cálcico, material resistente y por tanto interesante estudiar su uso en la industria de la construcción.

Se busca conseguir un conglomerante que además de reunir todas estas características cumpla la normativa actual europea para su uso en carreteras. Se pretende, crear una base tecnológica que justifique posteriores inversiones en estudios de escala industrial de la capacidad de reutilización de estos desechos como base para la fabricación de conglomerantes hidráulicos de carreteras.

Se utiliza para ello equipos y ensayos que permiten simular a escala piloto, las características físicas y mecánicas de los materiales empleados.

Se han realizado diferentes composiciones, mezclando cemento portland, cáscara de huevos y agua. La cantidad de cáscara de huevo se varía en las muestras para ver su efecto en el conglomerado. También se han fabricado composiciones con la misma cantidad de huevo y diferente tamaño de partícula, analizando qué tamaño de grano actúa mejor.

Una vez fabricadas se miden sus propiedades físicas y mecánicas. Los resultados muestran que los residuos de cáscaras de huevos de gallina cumplen la normativa y pueden ser utilizados como conglomerante hidráulico de carretera. Siendo el subproducto que mejores resultados ofrece, sobretodo en lo relativo a la resistencia a la compresión, el tamaño de partícula fino (<0,25mm) con una sustitución del 15% en cemento portland.



<b>1. Introducción</b> .....	13
<b>1.1 Conglomerantes hidráulicos de carreteras</b> .....	13
1.1.1 Definición y clasificación.....	13
1.1.2 Clasificación de los conglomerantes hidráulicos.....	13
1.1.2.1 Conglomerantes hidráulicos de endurecimiento rápido.....	13
1.1.2.2 Conglomerantes hidráulicos de endurecimiento normal.....	15
<b>1.2 Cemento</b> .....	16
1.2.1 Definición.....	16
1.2.2 Componentes principales del cemento.....	16
1.2.3 Componentes adicionales minoritarios.....	18
1.2.4 Aditivos.....	19
1.2.5 Clasificación de los cementos.....	19
1.2.6 Proceso de producción del cemento.....	20
<b>1.3 Industria cementera y medioambiente</b> .....	20
1.3.1 Impacto ambiental de las cementeras.....	20
1.3.2 Reutilización de residuos en la industria cementera.....	21
1.3.3 Ventajas y beneficios del empleo de residuos en la fabricación del cemento .....	22
1.3.4 Residuos más comunes empleados.....	23
1.3.5 Cemento y medio ambiente comparativa a nivel mundial y en España.....	23
<b>1.4 Residuos de cáscaras de huevo</b> .....	25
1.4.1 Reutilización de residuos.....	25
1.4.2 Cáscaras de huevo composición y usos.....	25
1.4.3 Producción y consumo de huevos.....	25
1.4.4 Potenciales usos de las cáscaras de huevos.....	26

1.4.5 Estudios realizados para usos de las cáscaras de huevos relacionados con la industria del cemento.....	28
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>31</b>
<b>3. Materiales y métodos.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Materiales.....</b>	<b>33</b>
3.1.1 Aglomerantes.....	33
3.1.2 Cáscaras de huevos.....	33
<b>3.2 Métodos de caracterización de materiales.....</b>	<b>34</b>
3.2.1 Caracterización de las propiedades físicas.....	34
3.2.1.1 Finura.....	34
3.2.1.2 Densidad.....	35
3.2.1.3 Estabilidad de volumen.....	36
3.2.1.4 Tiempo de fraguado.....	37
3.2.2 Caracterización de las propiedades mecánicas.....	39
3.2.2.1 Dureza superficial.....	39
3.2.2.2 Resistencia a la compresión.....	40
<b>3.3 Método de fabricación de probetas.....</b>	<b>41</b>
3.3.1 Preparación de las cáscaras de huevos de gallina.....	41
3.3.2 Diferentes composiciones realizadas.....	42
3.3.3 Procedimiento experimental para conformar las muestras.....	42
<b>4. Resultados y conclusiones.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Caracterización química de los subproductos.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2 Propiedades de los conglomerantes hidráulicos de cemento Portland con cáscaras de huevos.....</b>	<b>45</b>
4.2.1. Relación agua sólido.....	45
4.2.2 Propiedades físicas.....	46
4.2.2.1 Finura.....	46
4.2.2.2 Densidad.....	47
4.2.2.3 Estabilidad de volumen.....	49
4.2.2.4 Tiempo de fraguado.....	49
4.2.3 Propiedades mecánicas.....	52
4.2.3.1 Dureza superficial.....	52

4.2.3.2 Resistencia a la compresión.....	52
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>59</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>61</b>



# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Conglomerantes hidráulicos de carreteras

### 1.1.1 Definición y clasificación

Se denomina conglomerante hidráulico al material capaz de unir fragmentos de uno o varios materiales y dar cohesión al conjunto. Esto ocurre mediante reacciones químicas de hidrólisis e hidratación de sus constituyentes dando lugar nuevos productos. Los conglomerantes hidráulicos son los que pueden endurecer en contacto con aire o sumergidos en agua siendo estables en ambos medios. Son utilizados como medio de ligazón, formando pastas llamadas morteros.

En general, no difieren mucho de los cementos, están formados por los mismos componentes pero su contenido en Clinker es generalmente bajo o incluso nulo. También se diferencian en la cinética de fraguado y endurecimiento, que en el caso de los conglomerantes hidráulicos puede ser lenta (lo cual supone una ventaja en obras donde suelen requerirse plazos de trabajo elevados).

Los conglomerantes hidráulicos para carreteras se rigen según la Norma europea EN 13282, que a su vez se divide en tres partes:

- EN-13282-1: “Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte 1- conglomerantes de endurecimiento rápido. Composición, especificaciones y criterios de conformidad”
- EN-13282-2:”Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte 2- conglomerantes de endurecimiento normal. Composición, especificaciones y criterios de conformidad”
- EN-13282-3: “Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte 3-evaluación de la conformidad”

El proceso de formación de un conglomerante consta de las siguientes etapas:

1. Se añade agua al conglomerante o cemento.
2. Tras su amasado se obtiene una pasta en estado fresco, con un comportamiento plástico.
3. Inmediatamente tras su fraguado se obtiene una masa rígida y con poca resistencia.
4. Al endurecer la pasta es rígida, resistente y de fractura frágil.

Lo más interesante de los conglomerantes es que potencia el empleo de subproductos industriales, tales como las cenizas volantes, las escorias y en general, los precios son ligeramente más bajos que los de los cementos comunes.

### 1.1.2 Clasificación de los conglomerantes hidráulicos

Los conglomerantes hidráulicos para carreteras se clasifican en conglomerantes de endurecimiento normal o de endurecimiento rápido, según el tiempo inicial de fraguado sea mayor o menor a 150 minutos.

#### 1.1.2.1 Conglomerantes hidráulicos de endurecimiento rápido

Según la Norma EN 13282-1 los conglomerantes hidráulicos de carreteras de endurecimiento rápido, son conglomerantes que cumplen con los requisitos de resistencia a 7 días y a 28 días, de finura, de principio de fraguado, de estabilidad, de contenido de sulfatos y de composición.

#### **Requisitos mecánicos de los conglomerantes hidráulicos de endurecimiento rápido.**

Se designan mediante la letra E seguida de un número que representa la clase resistente. La clasificación correspondiente se muestra en la tabla 1.1.

La resistencia a la compresión, debe determinarse de acuerdo con la Norma EN 196-1, sustituyendo el cemento por el conglomerante hidráulico para carreteras de endurecimiento rápido. Los prismas deben fabricarse de acuerdo a la Norma EN 196-1 y extraerse del molde a las 24 horas, después deben mantenerse a una humedad relativa no inferior al 90%.

Clase	Rc 7 días	Rc 28 días
E2	$\geq 5,0$	$\geq 12,5 - \leq 32,5$
E3	$\geq 10,0$	$\geq 22,5 - \leq 42,5$
E4	$\geq 16,0$	$\geq 32,5 - \leq 52,5$
E4-RS	$\geq 16,0$	$\geq 32,5$

Tabla 1.1. Requisitos mecánicos de los conglomerantes hidráulicos de endurecimiento rápido, expresados como valores característicos

#### Requisitos físicos de los conglomerantes hidráulicos de endurecimiento rápido.

La finura de un conglomerante hidráulico de endurecimiento rápido debe determinarse mediante tamizado, de acuerdo a la Norma EN 196-6. Estos requisitos se muestran en la tabla 1.2.

El tiempo de principio de fraguado y la estabilidad de volumen, de acuerdo a la Norma EN 196-3, deben cumplir los requisitos de la tabla 1.2.

Conglomerante hidráulico para carreteras	Finura. Residuo en masa por el tamiz de 90 $\mu\text{m}$ (%)	Tiempo inicial de fraguado (min)	Estabilidad (expansión) (mm)
E2 E3 E4	$\leq 15$	$\geq 90$	$\leq 10$
E 4-RS	$\leq 15$	$\leq 90$	$\leq 10$

Tabla 1.2. Requisitos físicos de los conglomerantes de endurecimiento rápido, expresados como valores característicos.

Los conglomerantes de endurecimiento rápido que contengan más de un 4% en masa de  $\text{SO}_3$  deben pasar, además, el ensayo en agua fría descrito en la Norma EN 459-2. Deben considerarse como inestables si, después de ser conservadas en agua, las dos probetas están combadas o tienen grietas en los bordes, abiertas, aisladas o combinadas con un cuarteto.



---

### **Requisitos químicos de los conglomerantes de endurecimiento rápido.**

El contenido de sulfatos, expresado como porcentaje de  $SO_3$  en masa, y determinado de acuerdo a la Norma EN 196-2 no debe ser superior al 4%.

Se permite un contenido de sulfato hasta el 9% en masa (clases E4 y E 4-RS) y hasta el 11,55% (clases E2 y E3), respectivamente, en los conglomerantes que contengan esquistos calcinados o cenizas volantes calcáreas, solamente cuando la mayor parte del sulfato provenga del esquisto calcinado o de la ceniza volante calcárea.

### **1.1.2.2 Conglomerantes hidráulicos de endurecimiento normal**

#### **Requisitos mecánicos de los conglomerantes hidráulicos de endurecimiento normal.**

Según la Norma EN 13282-2 son conglomerantes de endurecimiento lento, los caracterizados por la resistencia a la compresión a los 56 días, ver tabla 1.3. Se designan mediante la letra N seguida de un número que representa la clase resistente, donde la clase resistente se determina mediante la resistencia a los 56 días.

<b>Clase</b>	<b>Rc 56 días</b>
N1	$\geq 5 - \leq 22,5$
N2	$\geq 12,5 - \leq 32,5$
N3	$\geq 22,5 - \leq 42,5$
N4	$\geq 32,5 - \leq 52,5$

Tabla 1.3. Clasificación de los conglomerantes de endurecimiento normal

#### **Requisitos físicos de los conglomerantes hidráulicos de endurecimiento normal.**

La finura debe determinarse como se indicó en el apartado anterior, mediante tamizado. Este debe realizarse también según la Norma 196-6.

El tiempo de principio de fraguado debe determinarse de acuerdo a la Norma EN 196-3. Debe cumplir el requisito de la tabla 1.4.

La estabilidad de volumen, se calcula de acuerdo a la Norma EN 196-3 y debe también cumplir los requisitos de la tabla 1.4.

Para estos dos últimos ensayos, si la proporción de cal disponible, (CaO) de un conglomerante hidráulico para carreteras de endurecimiento normal conteniendo cal viva como uno de sus componentes principales es superior al 10% en masa, el conglomerante debe apagarse antes de realizar los ensayos.

Los conglomerantes de endurecimiento normal que contengan más del 4% en masa de  $SO_3$  deben pasar además el ensayo en agua fría descrito en la Norma EN 459-2. Se considerarán inestables si después de estar conservadas en agua presentan grietas.

<b>Finura Residuo en masa por el tamiz de 90 <math>\mu\text{m}</math> (%)</b>	<b>Tiempo de principio de fraguado (min)</b>	<b>Estabilidad de volumen (expansión) (mm)</b>
$\leq 15$	$\geq 150$	$\leq 30$

Tabla 1.4. Requisitos físicos para conglomerantes de endurecimiento normal, expresados como valores característicos.

### **Requisitos químicos de los conglomerantes de endurecimiento normal.**

El valor característico del contenido en sulfatos, expresado como el porcentaje de  $\text{SO}_3$  en masa y determinado de acuerdo a la Norma EN 195-2 no debe ser superior al 4% en masa.

Se permite hasta un contenido de un 9% de  $\text{SO}_3$  cuando el conglomerante de endurecimiento normal contiene más de un 60% en masa de escoria granulada de alto horno (S). Y hasta un 11,5% de  $\text{SO}_3$  cuando el sulfato provenga mayormente de esquistos calcinados o de cenizas volantes.

## **1.2 Cemento**

### **1.2.1 Definición**

El cemento es un conglomerante formado a partir de una mezcla de caliza y arcilla calcinadas y posteriormente molidas, que tiene la propiedad de al ser amasados con el agua, fraguar y endurecer tanto expuestos al aire como sumergido en agua.

Es un producto preparado en fábricas, directamente suministrado para su uso. Es especialmente adecuado para el tratamiento de materiales para bases, subbases y capas de coronación de explanada, así como en terraplenes, carreteras, ferrocarriles, aeropuertos y otros tipos de infraestructuras. (Aceituno Vazquez, 2013)

Dosificado y mezclado apropiadamente con agua y áridos debe producir un hormigón o mortero que conserve su trabajabilidad durante un tiempo suficiente, alcanzar unos niveles de resistencias preestablecido y presentar una estabilidad de volumen a largo plazo.

Los cementos están compuestos de diferentes materiales que adecuadamente dosificados mediante procesos de producción controlados, le dan al cemento las cualidades físicas, químicas y resistencias adecuadas al uso deseado.

El endurecimiento hidráulico del cemento se debe principalmente a la hidratación de los silicatos de calcio, aunque también pueden participar en el proceso de endurecimiento otros compuestos químicos, como por ejemplo, los aluminatos. La suma de las proporciones de óxido de calcio reactivo ( $\text{CaO}$ ) y de dióxido de silicio reactivo ( $\text{SiO}_2$ ) será al menos del 50% en masa conforme con la Norma Europea EN 196-2.

### **1.2.2 Componentes principales del cemento**

El cemento es un polvo fino que se obtiene de la calcinación a  $1,450^\circ\text{C}$  de una mezcla de piedra caliza, arcilla y mineral de hierro. El producto del proceso de calcinación es el clinker principal ingrediente del cemento— que se muele finamente con yeso y otros aditivos químicos para producir cemento.

Los componentes principales del cemento, según la Norma EN 132821-1, son: Clinker, escoria de alto horno, materiales puzolánicos, cenizas volantes, esquistos calcinados, piedra caliza y humo de sílice.

---

### **Clínker (K)**

El clínker es el principal componente del cemento Portland, el cemento más común y, por tanto, del hormigón. Se forma tras calcinar caliza y arcilla a una temperatura que está entre 1350 y 1450 °C.

La composición química del clínker es: CaO; SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros compuestos.

Las especificaciones mencionadas son las siguientes:

- $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) \geq 2$
- $\text{MgO} \leq 5\%$
- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \geq 2/3$

### **Escoria granulada de alto horno (S)**

La escoria granulada de alto horno se obtiene por templado o enfriamiento brusco de una escoria fundida de composición adecuada, obtenida por la fusión del mineral de hierro en un alto horno.

Su composición química es: CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros compuestos.

Las especificaciones requeridas son las siguientes:

- Fase vítrea  $\geq 2/3$
- $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 \geq 2/3$
- $\text{CaO} + (\text{MgO}/\text{SiO}_2) > 1$

### **Materiales puzolánicos (P, Q)**

Las puzolanas son sustancias naturales de composición silíceo-aluminosa o una combinación de ambas.

Las puzolanas molidas y en presencia de agua reaccionan (a la temperatura ambiente normal) con el hidróxido de calcio disuelto para formar compuestos de silicato de calcio y aluminato de calcio capaces de desarrollar resistencia. Estos compuestos son similares a los que se forman durante el endurecimiento de los materiales hidráulicos.

Las puzolanas naturales (P) son normalmente materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias con composición química y mineralogía adecuadas.

Las puzolanas naturales calcinadas (Q) son materiales de origen volcánico, arcillas, pizarras o rocas sedimentarias activadas por tratamiento térmico. (Gil Fernandez, 2014)

### **Cenizas volantes (V, W)**

Las cenizas volantes se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados con carbón pulverizado.

Pueden ser de naturaleza silíceo (V) o calcárea (W). Las primeras tienen propiedades puzolánicas; las segundas pueden tener, además, propiedades hidráulicas.

### **Esquisto calcinado (T)**

Los esquistos constituyen un grupo de rocas caracterizados por la presencia de minerales laminares que favorecen su fragmentación en capas delgadas.

En concreto, el esquisto calcinado, especialmente el bituminoso, se produce en un horno especial a temperaturas de aproximadamente 800 °C. Debido a la composición del material natural y al proceso de producción, el esquisto calcinado contiene fases de Clinker y proporciones mayores de óxidos puzolánicos reactivos. En consecuencia, en estado firmemente molido, el esquisto calcinado presenta propiedades hidráulicas como las del cemento Portland, así como propiedades puzolánicas.

---

### **Caliza (L,LL)**

La piedra caliza es una roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), generalmente en forma de calcita (superior al 85%), aunque también suele presentar trazas de magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y otros carbonatos.

La caliza molida conjuntamente con el Clinker Portland, en proporciones determinadas, afecta favorablemente a las propiedades y comportamiento de los morteros y hormigones, tanto frescos como endurecidos. Su acción principal es de carácter físico: dispersión, hidratación, facilidad de ser moldeada, retención de agua, capilaridad, permeabilidad, retracción y fisuración.

### **Origen de la piedra caliza**

Este monomineral es uno de los más comunes en la corteza terrestre. Se forma en mares cálidos de las regiones tropicales, y tiene su origen en dos procesos que van de la mano:

- **Proceso hídrico.** Normalmente el carbonato de calcio se disuelve en aguas que contienen dióxido de carbono gaseoso disuelto, y se forma el bicarbonato de calcio. Pero en zonas donde el dióxido de carbono disuelto se expulsa directamente a la atmósfera, ocurre que aumenta la concentración de carbonato de calcio. Esto sucede cuando aguas cargadas de  $\text{CO}_2$  llegan a la superficie del litoral, o cuando en los continentes las aguas subterráneas alcanzan la superficie, dando lugar a las regiones calcáreas con piedras calizas, también llamadas “carso”.
- **Proceso biológico.** Gran parte de los organismos tienen el esqueleto formado por carbonato de calcio y al morir, sus restos minerales se conforman en sedimentos que dan origen a las piedras calizas. Esto ocurre en regiones de mareas tropicales donde el carbonato de calcio es un compuesto abundante en las aguas superficiales. ([http:// www.rocasym minerales.net](http://www.rocasym minerales.net))

### **Humo de sílice (D)**

El humo de sílice, es un subproducto que se origina por la reducción de cuarzo a elevada pureza con carbón en hornos de arco eléctrico, para la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicato.

También se le llama microsílíce o sílice activa, consiste en partículas esféricas muy finas recogidas con el humo generado, mediante filtro electrostático.

### **1.2.3 Componentes adicionales minoritarios**

Los componentes adicionales minoritarios son materiales minerales inorgánicos naturales o derivados del proceso de la fabricación del Clinker.

Estos componentes, mediante una adecuada preparación y teniendo en cuenta su distribución granulométrica, mejoran las propiedades físicas del cemento. Propiedades tales como la docilidad o la retención de agua. Pueden ser inertes o poseer propiedades ligeramente hidráulicas, hidráulicas latentes o puzolánicas.

Los componentes minoritarios adicionales deben estar correctamente preparados, es decir, seleccionados, homogeneizados, secados y pulverizados, en función de su estado de producción o suministro. No deben aumentar sensiblemente la demanda de agua del cemento, ni perjudicar la resistencia al deterioro del hormigón o del mortero, tampoco deben reducir la protección de las armaduras frente a la corrosión.

El sulfato de calcio, por ejemplo, se añade a los demás componentes del cemento durante la fabricación de este para controlar el fraguado. Puede ser yeso, hemihidrato, anhidrita o en cualquier caso una mezcla de ellos.

El yeso y la anhidrita se encuentran en la naturaleza, pero también puede obtenerse sulfato de calcio como subproducto de ciertos procesos industriales.

### **1.2.4 Aditivos**

Son productos que pueden emplearse en la fabricación del cemento, bien para facilitar el proceso de molienda o para aportar al cemento o a sus derivados algún comportamiento específico. La dosificación de los aditivos según la Norma EN 197-1 debe ser inferior al 1% en masa. La cantidad de aditivos orgánicos, medida sobre el residuo seco, no debe exceder del 0,2% en masa del cemento. Se puede añadir una cantidad mayor en los cementos siempre y cuando se declare la cantidad máxima en el envase, expresada en %.

Estos aditivos no deben causar la corrosión de las armaduras ni perjudicar las propiedades del cemento ni de los morteros y hormigones fabricados.

### **1.2.5 Clasificación de los cementos**

Se muestra a continuación la tabla 1.5 donde se clasifican de los cementos comunes según la Norma EN 13282-3.

<b>Cementos Comunes</b>	Cemento Portland con cenizas volantes	CEM II/A-V	6 a 20%	Cenizas volantes silíceas
		CEM II/B-V	21 a 35%	
		CEM II/A-W	6 a 20%	Cenizas volantes calcáreas
		CEM II/B-W	21 a 35%	
	Cemento Portland Mixto	CEM II/A-M	6 a 20%	Escorias horno alto, humo de sílice $\leq 10\%$ , puzolana (natural y calcinada), cenizas volantes (silíceas y calcáreas), esquistos calcinados y caliza.
		CEM II/B-M	21 a 35%	
	Cemento Puzolánico	CEM IV/A	11 a 35%	Humo de sílice $\leq 10\%$ , puzolana natural y cenizas volantes
		CEM IV/B	36 a 55%	
	Cemento compuesto	CEM V/A	18 a 30%	Puzolana (natural y calcinada) y cenizas volantes silíceas
		CEM V/B	31 a 50%	
<b>Cementos Especiales</b>	Cemento para usos especiales	ESP VI-1	45 a 75%	Escorias horno alto, puzolana natural $\leq 40\%$ y cenizas volantes

Tabla 1.5. Clasificación de los cementos comunes.

## 1.2.6 Proceso de producción de cemento

Actualmente existen diversos tipos de procesos para la producción de cemento en función del estado de las materias primas. Siendo estos tipos los siguientes:

- Vía húmeda
- Semihúmeda,
- Semiseca
- Seca.

Siendo el **proceso de producción mediante vía seca** el más eficiente de ellos. Este proceso (ver figura 1.1) consta de tres etapas:

1. Extracción de las materias primas en las canteras de caliza y margas. Tratamiento en molino obteniendo el crudo.
2. El crudo se introduce al horno, las altas temperaturas de los gases en contacto con la materia prima permiten que ocurran las reacciones químicas necesarias para la obtención de un nuevo producto intermedio llamado clínker.
3. Por último se lleva a cabo la molienda del clínker junto con otros componentes (yeso, aditivos...) dando lugar a distintos tipos de cemento.

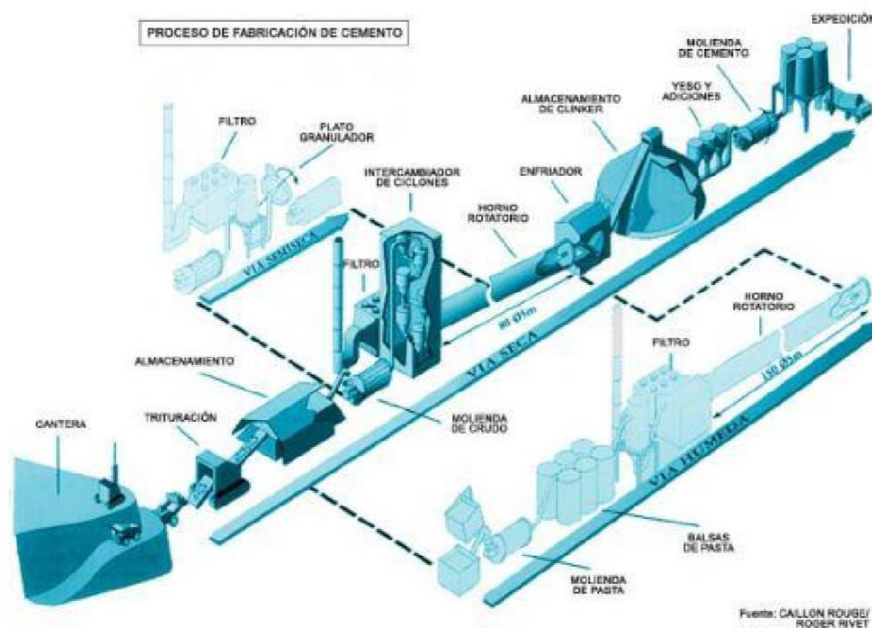


Figura 1.1. Proceso de fabricación de cemento vía seca.

## 1.3 Industria cementera y medioambiente

### 1.3.1 Impacto ambiental de las cementeras

#### Impacto ambiental negativo de las cementeras

Los impactos ambientales negativos de las operaciones de cemento ocurren en las siguientes áreas del proceso: manejo y almacenamiento de los materiales (se producen partículas), molienda (partículas), y emisiones durante

---

el enfriamiento del horno y la escoria (partículas o "polvo del horno", gases de combustión que contienen monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrocarburos, aldehídos, cetonas, y óxidos de azufre y nitrógeno). Los contaminantes hídricos, sólidos disueltos, principalmente potasio y sulfato, así como el agua usada para enfriar. El escurrimiento y el líquido lixiviado de las áreas de almacenamiento de los materiales y de eliminación de los desechos puede ser una fuente de contaminantes para las aguas.

Es importante mencionar que el polvo, especialmente la sílice libre, constituye un riesgo importante para la salud de los empleados de la planta cuya exposición provoca la silicosis.

Las partículas mencionadas son por tanto la causa más importante del impacto ambiental negativo. Los precipitadores electrostáticos, o los filtros de bolsa, constituyen un requerimiento rutinario para controlar las emisiones de partículas de los hornos. El control del polvo que resulta del transporte de los materiales es uno de los desafíos más difíciles; las bandas transportadoras, pilas de acopio, y caminos de la planta, pueden ser causas más importantes de degradación de la calidad del aire incluso que las emisiones del molino y el horno.

### **Impacto ambiental positivo de las cementeras**

Las plantas de cemento pueden tener aspectos ambientales positivos en lo que se relaciona con el manejo de los desechos, la tecnología y el proceso. Son muy apropiados para la reutilización o destrucción de una variedad de materiales residuales, incluyendo algunos desperdicios peligrosos. Asimismo, el polvo que no se puede reciclar en la planta sirve para tratar los suelos, neutralizar efluentes ácidos de las minas, estabilizar los desechos peligrosos o como relleno para el asfalto.

También incrementa la eficiencia de los recursos a través del reciclaje. Desde hace décadas, el sector cementero es uno de los grandes recicladores de la economía en cuanto a volumen de residuos procedentes de otras actividades industriales. Utilizan estos residuos en la fabricación de sus productos, desechos como: cenizas, escorias, residuos de construcción y demolición, lodos del proceso de fabricación de papel o azúcar.

También para reducir el impacto ambiental negativo se llevan a cabo la conversión de residuos en combustibles alternativos. Estos son más ecológicos para las fábricas, todo el proceso es llevado a cabo bajo la legislación medioambiental vigente.

### **1.3.2 Reutilización de residuos en la industria cementera**

El sector de la fabricación de cemento es responsable del 5% de las emisiones de CO<sub>2</sub> de origen antropogénico a nivel mundial.

Las emisiones de la industria cementera tienen un doble origen:

- Una parte muy significativa son emisiones de proceso (alrededor del 60%) causadas por la descarbonatación de la piedra caliza durante el proceso de producción. Estas emisiones de proceso son hoy por hoy irreducibles técnicamente.
- Otro 40% proviene de la energía y los combustibles necesarios para realizar el proceso de clinkerización. Este último es sobre el que la industria puede actuar.

La industria cementera utiliza por tanto combustibles preparados a partir de residuos en sustitución de los combustibles fósiles empleados buscando de esta manera reducir su impacto ambiental negativo

El ahorro de emisiones de CO<sub>2</sub> debido a la valorización de combustibles alternativos con componentes de biomasa en instalaciones cementeras tiene un impacto positivo inmediato sobre la huella de carbono. A diferencia de los combustibles fósiles, el CO<sub>2</sub> emitido en la combustión de combustibles procedentes de biomasa ha sido absorbido previamente de la atmósfera, por lo que se consideran neutros a la hora de contabilizar emisiones.

---

A este proceso se le denomina de distintas formas tanto desde un punto de vista técnico como legal: valorización energética, coincineración o recuperación energética.

En ocasiones también hablamos de “coprocesado”, cuando se produce un doble aprovechamiento energético y material de los residuos en la misma operación. El mejor ejemplo de recuperación simultánea, tanto material como energética de un residuo en nuestra industria, lo encontramos en los neumáticos fuera de uso. El alto poder calorífico del caucho se utiliza como sustituto de combustibles y los componentes inertes (principalmente hierro y aluminio) como sustitutos de materias primas.

Es importante destacar que estamos hablando de residuos que no se han podido ni reutilizar ni reciclar y que actualmente están siendo depositados de manera mayoritaria en vertederos en nuestro país. Estos residuos van a instalaciones de tratamiento adecuadas, donde se transforman en combustibles derivados de residuos.

Estamos por tanto aprovechando la energía contenida en un recurso ilimitado y que en algunos casos tiene la condición de biomasa, como son los residuos, para dejar de utilizar un combustible derivado del petróleo, recurso finito que tiende a agotarse.

### **1.3.3 Ventajas y beneficios del empleo de residuos en la fabricación del cemento**

Podemos destacar las siguientes ventajas y beneficios como consecuencia del empleo de residuos en el proceso de fabricación de cemento.

- **Evita el depósito de residuos en vertedero** y sus consecuencias adversas asociadas. Los residuos depositados en vertedero emiten metano al fermentar, un gas de efecto invernadero que contamina 20 veces más que el CO<sub>2</sub>.
- **Recupera la energía** que contienen los residuos que ya no se pueden reutilizar ni reciclar y por tanto irían a parar a un vertedero.
- **Reduce las emisiones de gases de efecto invernadero** al sustituir combustibles fósiles por materiales que hubieran sido incinerados o abandonados en vertederos. Por otra parte, algunos residuos pueden utilizarse para sustituir la piedra caliza, materia prima necesaria para la fabricación del cemento y así se evita el CO<sub>2</sub> que se produce en el proceso de descarbonatación de la piedra caliza.
- **Disminuye el uso de materias primas** como se ha mencionado, porque se sustituyen por residuos que tienen características similares en su composición.
- **Disminuye el consumo de combustibles fósiles** porque aprovecha el poder calorífico de los residuos utilizados y se dejan por tanto de utilizar otros combustibles fósiles y finitos, como es la piedra caliza ya mencionada. Mejorando de esta manera la competitividad de la industria cementera porque reduce los costes de fabricación.
- Supone una garantía de tratamiento ambiental adecuado porque la combustión se realiza en condiciones de muy alta temperatura, lo que **garantiza la destrucción de los compuestos orgánicos** existentes en el residuo.
- **No se genera ningún residuo al final del proceso de valorización.** La coincineración o valorización no genera ni escorias ni cenizas, ya que éstas se incorporan al clínker (material intermedio necesario para la fabricación del cemento) de forma permanente e irreversible, manteniendo las garantías ambientales y de calidad del producto. ([http:// www.oficemen.com](http://www.oficemen.com))



---

### **1.3.4 Residuos más comunes empleados**

Los residuos que se utilizan en las fábricas de cemento como combustibles alternativos pueden ser sólidos o líquidos.

Combustibles sólidos:

- Neumáticos usados.
- Lodos de depuradora.
- Serrín y madera.
- Residuos de la producción papelera.
- Plásticos.
- Combustibles preparados a partir del rechazo de las plantas de reciclaje.
- Residuos de industrias cárnicas.

Combustibles líquidos:

- Aceites minerales usados.
- Disolventes, pinturas, barnices y otros residuos líquidos.
- Residuos de hidrocarburos.

### **1.3.5 Cemento y medio ambiente, comparativa a nivel mundial y en España**

La industria cementera se encuentra dentro de las cinco industrias que consumen mayor cantidad de energía a nivel mundial. En compañía de la siderúrgica, la petrolera, la química y la del papel son las principales responsables del consumo de energía.

El reciclado material y la valorización energética de residuos en fábricas de cemento españolas evitan que se depositen actualmente en vertederos 2,3 millones de toneladas de residuos al año, volumen que ocuparían 35 estadios de fútbol llenos de residuos. (Instituto Cerdà, 2016) El uso de residuos se emplea por tanto como fuente de energía o materia prima. En total un 26% de la energía consumida en las fábricas de cemento procede de combustibles derivados de residuos. ([http:// www.residuosprofesional.com](http://www.residuosprofesional.com))

En concreto, las cementeras españolas reciclaron 1,52 millones de toneladas de residuos como **materias primas alternativas**, principalmente en la preparación del “crudo” o como aditivo en la fabricación de cemento. Estos residuos son sobre todo residuos industriales como cenizas, escorias o yesos. (<http://www.residuosprofesional.com>)

De las 33 fábricas de cemento existentes en España, 29 están autorizadas para el empleo de **combustibles preparados a partir de residuos** (biomasa, neumáticos, residuos urbanos, textil, etc.).

**Recopilación de datos de los últimos años. Residuos empleados en la industria cementera en España** (Ver figura 1.2)

- En 2015, la industria cementera española recuperó energéticamente 749.372 toneladas de residuos, evitándose así la emisión a la atmósfera de 705.000 t de CO<sub>2</sub> equivalente, un volumen similar al que capturan anualmente 141.000 hectáreas de árboles.
- En 2016, 788.601 toneladas de residuos fueron recuperados, evitándose así la emisión a la atmósfera de 688.000 toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente, un volumen similar a las emisiones anuales de 588.000 turismos.
- En 2017, el sector cementero ahorró más de 740.000 toneladas de CO<sub>2</sub> por el uso de residuos con biomasa en sustitución de combustibles fósiles tradicionales. (<http://www.residuosprofesional.com>)

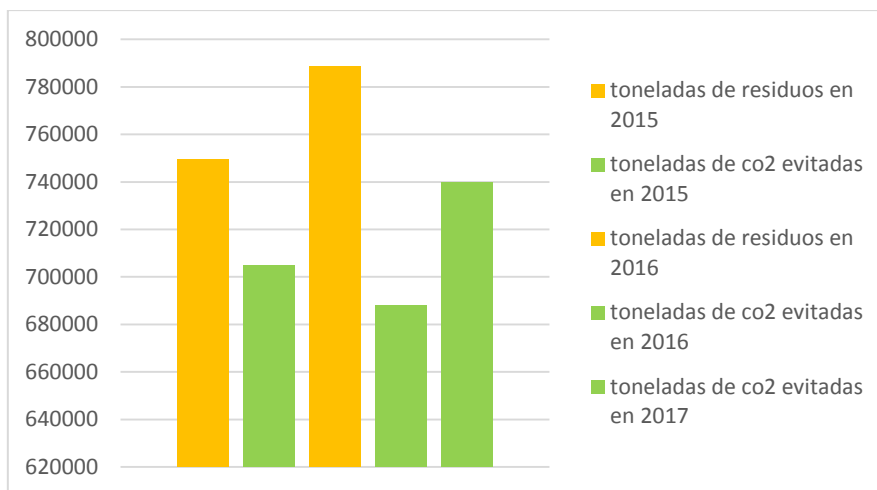


Figura 1.2. Toneladas empleadas de residuos y toneladas de CO2 evitadas (2015-2017)

### Comparativa España con el mundo

El porcentaje de sustitución energética —de combustibles fósiles por residuos— en las fábricas de cemento españolas alcanza así el 26,6%, una cifra muy alejada de la obtenida por otros países de nuestro entorno como Austria (79%), Suecia (69%), Dinamarca (55,4%) o Bélgica (50%). En la figura 1.3 se muestra la comparativa a nivel europeo. (<http://www.fundacioncema.org>)

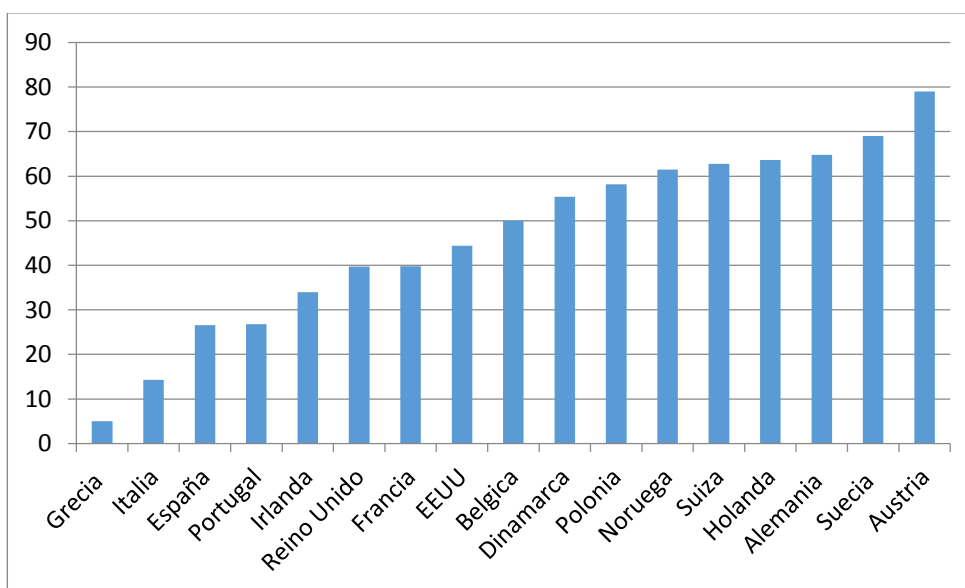


Figura 1.3. Porcentaje de sustitución de combustibles fósiles por residuos en la industria cementera a nivel europeo.

En España el consumo de combustibles alternativos fue variable en cada comunidad autónoma. La comunidad con el mayor consumo de combustibles alternativos en el año 2015 fue la Comunidad Valenciana con 196.845 toneladas, seguida de Cataluña con 169.643, Andalucía con 140.744 y Castilla-La Mancha con 62.561 toneladas. (<http://www.retema.es>)

---

En lo referente a tasas de vertido en España, con un coste medio de 49 euros por tonelada está muy lejos todavía de países como Bélgica, Dinamarca, Alemania, Suecia, Suiza, Polonia, Holanda y Austria donde los vertederos prácticamente han desaparecido y cuyas tasas de vertido duplican o casi triplican las españolas, además se penaliza con un coste mayor el envío de residuos a vertedero, costes de hasta 140 €/t. (<http://www.fundacioncema.org>)

De esta manera se observa que la implantación de tasas disuasorias al depósito de residuos en vertedero es la vía más efectiva para mejorar las tasas de reciclado y para convertir los residuos no reciclables en recursos.

Teniendo en cuenta que la fermentación de la materia orgánica produce metano, un gas 25 veces más nocivo que el del CO<sub>2</sub> en el avance del calentamiento global y que en España se envían a vertedero más de a mitad de los residuos que se generan, la medida de reutilización de estos residuos supone un gran avance.

## 1.4 Residuos de cáscaras de huevo

### 1.4.1 Cáscaras de huevo composición y usos

El término cáscara de huevo es empleado para designar a la parte dura externa de un huevo. La estructura material de una cáscara de huevo suele variar según las especies, se puede decir que es una matriz de proteína alineada con cristales minerales, por regla general calcio en compuestos químicos como el carbonato cálcico.

La cáscara de huevo de gallinas está compuesta concretamente por, 94% de carbonato cálcico en peso, 1 % de carbonato de magnesio ,1 % de fosfato cálcico y 4% materia orgánica (Stadelman, 2000).

Además de ser un alimento de uso habitual en el hogar, el huevo puede utilizarse como ingrediente de las industrias alimentarias en la preparación de alimentos elaborados como salsas, postres, bollería o platos preparados.

De esta manera gran cantidad de industrias alimentarias producen como desechos grandes cantidades de cáscaras de huevo.

Los desechos de cáscara de huevo se pueden usar como fertilizante, ingredientes de alimentación animal, en cosmética y otros usos similares. Sin embargo, la mayoría de los residuos de cáscara de huevo se deposita como vertederos. Estos desechos atraen a los parásitos debido a la membrana adherida (membrana de materia orgánica) y causan problemas asociados con la salud humana y el medio ambiente. Por lo que eliminarlos es necesario. (Yerramala, 2014)

### 1.4.2 Producción y consumo de huevos

Según un estudio, la generación de residuos de cáscara de huevo en la India, Estados Unidos y el Reino Unido es de 190000, 150000 y 11000 toneladas por año, respectivamente. (Yerramala, 2014)

**En Europa** cada persona consume 210 huevos al año. Al año se producen 80.000 millones de huevos.

El consumo de huevos **en España** alcanzó los 16 kilos per cápita en 2016, lo que supone una media de 254

huevos al año, que en su mayoría, el 54 %, se ingiere en el hogar, según Inprovo, la Organización Interprofesional del huevo y sus productos. (<http://avicultura.com>)

### 1.4.3 Reutilización de residuos

Como se ha mencionado, la energía juega un papel crucial en el crecimiento de los países en desarrollo. Teniendo en cuenta la baja disponibilidad de recursos energéticos no renovables junto con el requerimiento de grandes cantidades de energía para materiales de construcción como el cemento, no se puede subestimar la importancia de utilizar residuos industriales.

---

Por otra parte, en países desarrollados, la preocupación por el medio ambiente lleva a buscar otro tipo de combustibles.

Durante la fabricación de una tonelada de Cemento Portland Ordinario, necesitamos aproximadamente 1 toneladas de combustibles fósiles y se libera en la atmósfera una tonelada de CO<sub>2</sub> (Gowsika, et al.2014). Estas emisiones de dióxido de carbono resultan gravemente perjudiciales para el medio ambiente alterándolo de diversas formas. En este contexto, la búsqueda de un sustituto más barato es necesaria.

Nace por tanto la idea de utilizar residuos industriales, grandes volúmenes de desechos sólidos que pueden terminar en ríos, lagos y aguas costeras. La eliminación de estos desechos es un problema muy importante, que puede causar riesgos para la salud pública, la contaminación de los recursos hídricos y la contaminación del medio ambiente. Un gran número de plantas que emplean huevos en sus procesos, acumulan constantemente cantidades sustanciales de residuos industriales.

Este trabajo se centra pues en la reutilización de uno de estos residuos, concretamente procedente de la industria alimentaria, se estudia el uso de cáscaras de huevos destinadas a la sustitución parcial en el cemento.

Por tanto, recopilando ideas, reutilizando un residuo como las cáscaras de los huevos:

- Se evita la producción de CO<sub>2</sub> procedente de la quema de los combustibles fósiles (piedra caliza).
- Se evita la acumulación de residuos en vertedero.
- Supone un ahorro económico importante al no necesitar invertir en materia prima.
- Se consigue también un ahorro energético significativo.

#### **1.4.4 Potenciales usos de las cáscaras de huevos**

Se han realizado múltiples estudios relacionados con la reutilización de cáscaras de huevo entre ellos, estudiando los usos potenciales de este residuo:

- **Producción de cal.** En Dinamarca la empresa “Sanovo Environmental Solutions A/S” emplea residuos generados en la industria de elaboración de productos del huevo, siendo aprovechados para producir cal.

En Portugal (Ferraz et al. 2018) investigaron sobre el uso de las cáscaras de huevo para la producción de cal viva.

El material fue calcinado a 100°C, y el óxido de calcio obtenido se evaluó por su reactividad en pruebas de “apagado húmedo”. Se comparó con caliza comercial utilizada como referencia.

Se obtuvo que el óxido de calcio de los residuos de cáscara de huevo pertenecía a la clase más reactiva (R5—60 C en 10 min), igual que el óxido de calcio de la piedra caliza.

Se obtuvo que la reactividad del óxido de calcio del huevo era más baja que la de la piedra caliza, tardaba más tiempo en producirse la reacción. Esto pudo deberse a sus partículas de mayor tamaño superficies más suaves y menor área de superficie específica en comparación a la piedra caliza.

Se estudió también su uso como **sustituto de combustibles fósiles**, como el petróleo, incinerando las cáscaras de huevo y aprovechando posteriormente el calor producido en esta incineración, empleándolo en la **producción de vapor**, necesario en múltiples etapas industriales. (<http://avicultura.com>)

- **Obtención de hidrógeno.** (Fan & Iyer, 2007) Ingenieros en la Universidad Estatal de Ohio encontraron la forma de usar las cáscaras de huevos como una forma de energía alternativa.

---

Las cáscaras de huevo poseen una gran cantidad de carbonato cálcico, un elemento altamente absorbente que, según este nuevo método, podría ser utilizado para separar el dióxido de carbono del hidrógeno. Básicamente, la función de la cáscara de huevo en este proceso es absorber el dióxido de carbono para generar hidrógeno puro.

- **Industria cosmética.** El proceso mencionado en el punto anterior también incluye un método exclusivo para retirar la membrana rica en colágeno del interior de las cáscaras, de una manera tal que el colágeno puede emplearse después comercialmente en la fabricación de cremas de la industria cosmética.

En menor medida se han encontrado estudios relacionados con:

- **Reutilización de proteínas de huevo para aplicaciones en plásticos,** investigación realizada por la Universidad de Leicester. Se estudiaron maneras de extraer proteínas que se encuentran en la cáscara del huevo para **dar volumen a los plásticos** que se utilizan en aplicaciones que van desde bandejas para comidas preparadas hasta accesorios para tiendas. Estas proteínas también puede resultar útiles para la industria farmacéutica. (<http://mensacivica.com>)
- **Apósitos y cuidados de heridas.** Las cáscaras de huevo son un interesante producto contenedor de colágeno y calcio, capaces de regenerar la piel, huesos y articulaciones. Aunque la mayor concentración de estos nutrientes están situados en la membrana (tejido transparente adherido a la cáscara). Su uso consiste en retirar dicha membrana delicadamente para que no se rompa y aplicarla en la herida, ayuda en la regeneración de la piel a la hora de cortes y arañazos.

(Margarida J. Quina, 2017) Concretamente recopilaron las distintas utilidades que se le pueden dar a las cáscaras de huevo. Ver figura 1.4

Se demostró que las aplicaciones para la cáscara de huevo industrial pueden agruparse en dos categorías: sin procesar el material y en operaciones químicas.

En el caso de no procesar la cáscara de huevo, las opciones son aditivo

- **Aditivo alimentario,** ya sea para alimentos de consumo humano o para animales
- **Enmienda del suelo**
- **Cosmética**
- **Carbonato de calcio purificado**
- **Compuestos de biomateriales.** La hidroxiapatita es un material con una estructura química similar a los componentes minerales que se encuentran en los huesos y los dientes. Ofrece una compatibilidad excepcional con sistemas biológicos, especialmente los tejidos blandos humanos y por lo tanto pueden ser utilizados en implantes ortopédicos y dentales. (Margarida J. Quina, 2017)

En operaciones químicas:

- El potencial de la cáscara de huevo como **catalizador** está principalmente relacionado con reacciones catalizadas por bases. Una de las principales fases activas de este catalizador es el CaO.

Tiene diferentes objetivos en su uso como catalizador, por ejemplo para la producción de biodiesel o para la oxidación parcial de metano.

- Por otra parte como las cáscaras de huevo están compuestas principalmente por  $\text{CaCO}_3$ , se espera que se comporte como un **sorbente** parecido a la calcita (Margarida J. Quina, 2017) eliminando contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales, suelos o efluentes de gas por ejemplo níquel, cadmio o boro.

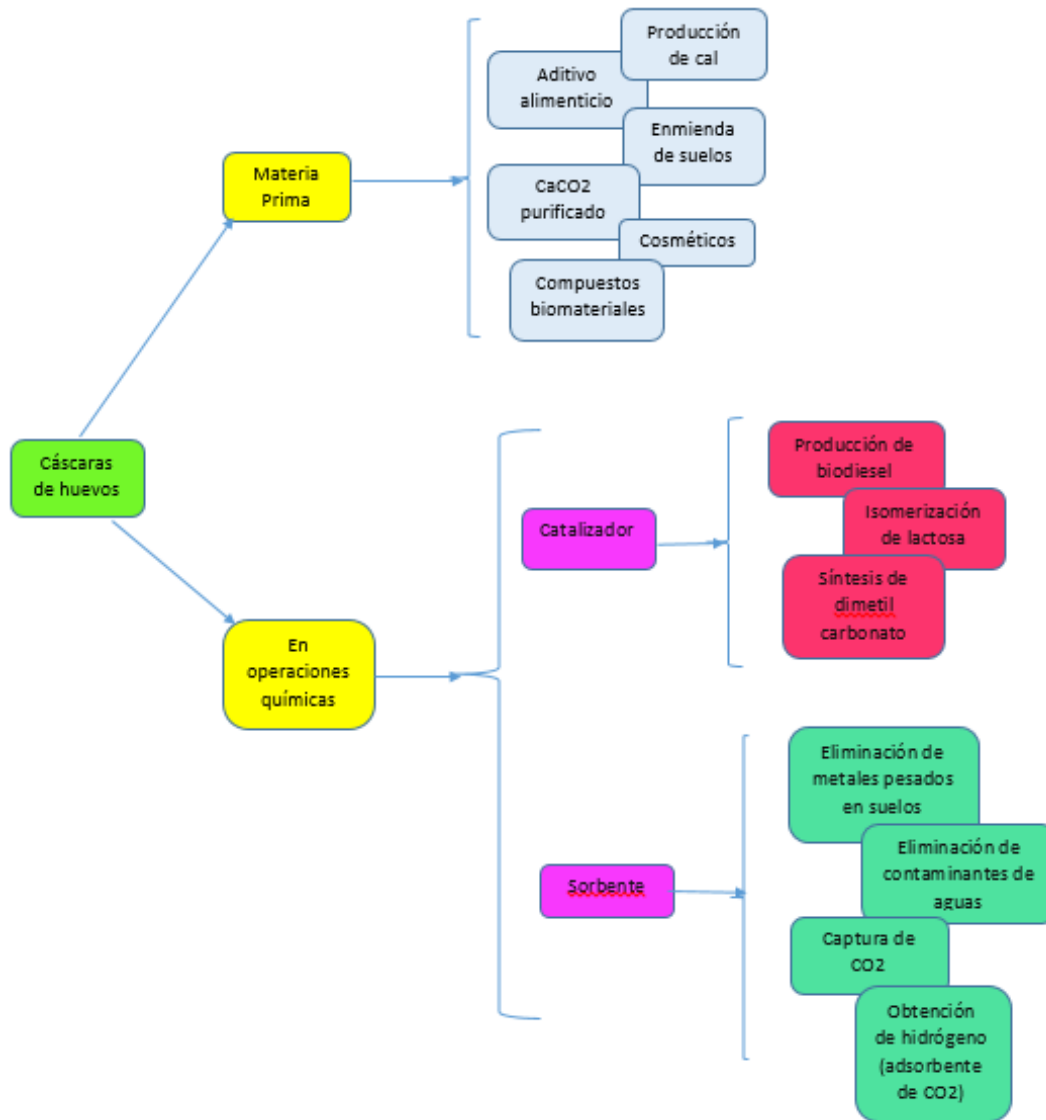


Figura 1.4. Clasificación de los usos potenciales de la cáscara de huevo.

#### **1.4.5 Estudios realizados para usos de las cáscaras de huevos relacionados con la industria del cemento**

Concretamente y directamente relacionado con el objeto de estudio de este trabajo, también se han encontrado estudios estrechamente relacionados con el uso de las cáscaras de huevos en la industria cementera.

- Se investigó sobre el **reemplazo parcial de polvo de cáscara de huevo en Hormigón junto con cenizas volantes y humo de sílice**. (Gowsika, et al. 2014) Observaron una fuerte disminución en la resistencia a la compresión más allá de 5% de sustitución de polvo de cáscara de huevo.
- Se realizó un estudio sobre **el efecto que tendría el uso de un residuo como la cáscara de huevo molida sobre cemento estabilizado en suelos lateríticos**. Se buscaba un sustituto parcial de materia

---

prima del cemento, destinado a la construcción de carreteras en zonas con suelos secos y pobres como por ejemplo Nigeria. De este estudio se dedujo que la cáscara de huevo y la mezcla de cemento con suelo laterítico estabilizado podría usarse como material subbase para carreteras. (Opeyemi, et al. 2018)

- Por otra parte, (Yerramala, 2014) realizó un **estudio sobre la adición de polvo de cáscara de huevo al hormigón**. Se substituyó entre el 5-15% de cáscara en el cemento. Los resultados indicaron que las cáscaras de huevo pueden ser utilizadas con éxito como reemplazo parcial de cemento en la producción de hormigón. Los datos presentados cumplían las propiedades necesarias. Como resultados se obtuvo que con un 5% de cascara de huevo se tiene un contenido óptimo para la máxima resistencia. Los resultados muestran también que la adición de cenizas volantes junto con el residuo es beneficioso para mejorar rendimiento de hormigones
- Se investigó la **reutilización de residuos de cáscara de huevo como materia prima alternativa en ladrillos**, (Carvalho, et al. 2013). Utilizó cáscaras de huevos, el residuo recibió un pretratamiento siendo calentado a 110°C durante 24 horas. Posteriormente se reemplazó el cemento por cáscaras de huevos en hasta un 30% en peso. Los ladrillos de suelo y cemento se prensan y curan durante 28 días. Luego se determinan las propiedades de los ladrillos (Densidad aparente, absorción de agua y resistencia a la compresión). Los resultados muestran que los residuos de cáscara de huevo se pueden usar en ladrillos de suelo y cemento con excelentes propiedades técnicas, en el rango de hasta 30% en peso, como reemplazo parcial del cemento Portland. Por lo tanto, la aplicación en ingeniería civil podría ser una de las mejores prácticas de manejo para el desperdicio de cáscara de huevo como una materia prima alternativa de bajo costo.





## 2 OBJETIVOS

---

Con las grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que se producen al utilizar combustibles fósiles, surge la necesidad ambiental de buscar un sustituto parcial de esta materia prima que abarate los costes y reduzca las emisiones, en este caso relacionado con la industria del cemento.

De esta manera se busca reutilizar un residuo que en otro caso sería totalmente desechado para emplearlo como aditivo en la producción de conglomerantes hidráulicos.

En concreto, este proyecto se centra en la reutilización de cáscaras de huevo procedentes de la industria alimentaria. Este residuo es de especial interés debido a su alto contenido en carbonato cálcico, material resistente y por tanto interesante estudiar su uso en la industria de la construcción.

Por tanto como se ha mencionado consiste en la búsqueda de un desecho a reutilizar como materia prima, reduciendo de esta manera la producción de dióxido de carbono, procedente de la utilización de combustibles fósiles, piedra caliza en este caso.

Se busca también ayudar a la eliminación de estos residuos que de otra manera se acumularían en vertederos. Se reduce así los costes de gestión y se ofrecen alternativas que consumen cantidades significativas de los mismos.

Se busca por tanto ofrecer así una opción a la gestión de residuos a nivel industrial, reduciendo de esta manera los costes económicos y se consiguiendo un gran ahorro energético al disminuir el uso de combustibles fósiles.

Se quiere conseguir un conglomerante que además de reunir todas estas características funcione adecuadamente según el uso para el que está destinado. Por lo tanto en este estudio se analiza si las propiedades físicas y mecánicas de los nuevos conglomerantes son las adecuadas para su uso en carreteras, todo ello cumpliendo los requisitos impuestos por la Norma europea actual.

Se pretende con este estudio, crear una base tecnológica que justifique posteriores inversiones en estudios de escala industrial de la capacidad de reutilización de estos desechos como base para la fabricación de conglomerantes hidráulicos de carreteras.

Se utiliza para ello equipos y ensayos que permiten simular a escala piloto, las características físicas y mecánicas de los materiales empleados. Centrándonos por tanto en dos objetivos:

- Caracterizar los diferentes tipos de subproductos empleados así como sus propiedades.
- Determinar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales fabricados con diferentes proporciones de estos subproductos.



# 3 MATERIALES Y MÉTODOS

---

## 3.1 Materiales

### 3.1.1 Aglomerantes

Los morteros de este estudio están compuestos fundamentalmente por dos materiales, el primero es el aglomerante, en este caso cemento Portland comercial, de tipo I (CPI), de resistencia 32.5 N, que es el que se encuentra en mayor cantidad en las composiciones. El segundo son las partículas obtenidas al moler las cáscaras de huevos de gallina, un residuo usado en este caso para ver cómo afectaría a las propiedades del cemento.

### 3.1.2 Cáscaras de huevo

Para el estudio llevado a cabo en este proyecto se ha utilizado cáscara de huevo de gallina, las cuales han sido molidas (figura 3.1). Empleándose diferentes tamaños de partículas.



Figura 3.1 Cáscara de huevo.

Se han fabricado 8 composiciones distintas como se muestra en la tabla 3.1, variando en cada una de ellas el porcentaje y el tamaño de partícula de las cáscaras.

<b>Tamaño partículas de cáscara</b>	<b>Composiciones</b>	<b>% Cemento</b>	<b>% Cáscara de huevo</b>
Cemento	CP100	100	0
Grueso	CP92,5 G7,5	92,5	7,5
	CP85G15	85	15
Medio	CP92,5M7,5	92,5	7,5
	CP85M15	85	15
Fino	CP92,5F7,5	92,5	7,5
	CP85F15	85	15
	CP75F25	75	25

Tabla 3.1. Composiciones fabricadas.

Siendo:

- Grueso: Partículas entre 1,25 y 0,8 mm.
- Medio: Partículas entre 0,8 y 0,125 mm.
- Fino: Partículas menores de 0,125 mm.

## 3.2 Métodos de caracterización de materiales

### 3.2.1 Caracterización de las propiedades físicas

#### 3.2.1.1 Finura

Según la Norma EN 13282, la finura de los conglomerantes hidráulicos para carreteras se determinará mediante tamizado. El tamizado se realizará de acuerdo con el capítulo 3 de la Norma Europea EN 196-6:1989.

La finura se mide, mediante el tamizado del producto con tamices normalizados. De esta manera, se determina la cantidad en porcentaje del material (cemento o cáscara) cuyo tamaño de grano es mayor que el de la malla utilizada.

La Norma impone en lo referente a la finura de los conglomerantes hidráulicos, que el porcentaje rechazado mayor de 90  $\mu\text{m}$  sea como máximo menor o igual al 15% ( $R_{90\mu\text{m}} \leq 15\%$ ).

Por lo tanto en este estudio, se busca utilizar un tamaño de partícula de cáscara de huevos que cumpla con este requisito impuesto por la Norma. Para tamizar se utiliza:

- Tamices de diferentes luz de malla: 45  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ , 0,25 mm, 0,32 mm, 0,5 mm, 0,630 mm, 0,8 mm y 1,25 mm
- Placa vibratoria
- Balanza

---

Con este tamizado se pretende determinar la distribución granulométrica de las cascara de huevo. En primer lugar se obtienen los diferentes tamaños de partículas empleados en la fabricación de las muestras (como se indica en el apartado 3.1.2).

Una vez se tienen los tres tamaños de partículas (grueso, medio y fino) se tamiza por separado cada tipo de tamaño, para obtener la distribución granulométrica de cada uno de ellos. Se procede del siguiente modo:

1. Se pesa una cantidad conocida de cascara de huevo, y se hace pasar por los diferentes tamices.
2. Tras tamizar en la placa vibratoria (figura 3.2) se pesan los diferentes tamices colmatados. Por diferencia de peso entre cada tamiz colmatado menos su peso vacío, se obtiene la cantidad retenida en cada luz de malla.
3. De esta manera y repitiendo la operación para grueso, medio y fino, se obtiene la distribución granulométrica del residuo.



Figura 3.2. Placa vibratoria y tamices usados en el tamizado del residuo.

### **3.2.1.2 Densidad**

Es una de las propiedades principales de los productos destinados a la construcción, ya que afecta a otras propiedades como, por ejemplo, la resistencia a la compresión. Para medir la densidad se necesita conocer el volumen y peso de las distintas muestras fabricadas. Se mide por tanto el diámetro, la longitud y el peso de las muestras fabricadas. Realizando estas medidas a los 28 y a los 56 días. Así con cada una de las composiciones.

Las medidas representativas de la densidad son las que se toman una vez pasados 20 días desde que se fabricaron las muestras, ya que es el tiempo necesario para que se elimine todo el agua presente en la muestra y obtener así un valor correcto de la densidad.

Los materiales necesarios para la determinación de la densidad son los siguientes:

- Pie de rey.
- Balanza con la precisión requerida.

---

El valor de la densidad se obtiene con estos datos y con la ayuda de la Ecuación 1.

$$\rho = m / (\pi(D/2)^2 L) \quad \text{Ecuación 1.}$$

Siendo:

$\rho$ : densidad (Kg/m<sup>3</sup>)

m: masa de la muestra (Kg)

D: diámetro de la muestra (m)

L: longitud de la muestra (m)

### **3.2.1.3 Estabilidad de volumen**

En este ensayo se busca determinar, en un corto plazo de tiempo, el riesgo de expansión tardía que puede tener un cemento fraguado debido a la hidratación de óxido de calcio y/o de magnesio libres.

La estabilidad de volumen es el comportamiento en cuanto a expansión volumétrica del cemento fresco en agua. Se determina observando la expansión de la pasta de cemento fresca de consistencia normal.

La estabilidad de volumen se determina según la legislación española [UNE-EN 196-3. 2005], usando el equipo de Le Chatelier. Este equipo consiste en un molde con dos agujas, se rellena el molde con el producto y la expansión viene dada por el desplazamiento de las agujas.

Para la realización de este ensayo se han utilizado muestras cilíndricas de 40 mm de altura y 33mm de diámetro aproximadamente.

El procedimiento es el siguiente:

1. Se preparan las distintas composiciones. Se llena el molde de Chatelier, un molde por cada composición (indicadas en la tabla 3.1). Compactando con las manos y con una herramienta de borde recto se enrasa la superficie. Durante el llenado es importante evitar que la ranura del molde se abra. El molde no es fijo, tiene una apertura longitudinal, en cuyos bordes están fijadas unas varillas de 150 mm de longitud.
2. Se cubre el molde con unas placas planas para asegurar que la superficie quede recto. Se añade un peso adicional encima para evitar que se mueva. (Ver figura 3.3 )
3. Se introduce en la cámara húmeda o baño térmico cerrado donde permanecerá durante 24 horas a una humedad relativa mínima del 90%. ( Ver figura 3.4 )
4. Al final de dicho período, se mide la distancia entre las puntas de las varillas con una aproximación de 0,5 mm.
5. Se calienta entonces el molde gradualmente hasta ebullición, durante 30 minutos y se mantiene a la temperatura de ebullición (100°C) durante 3 horas.
6. Se sacan las probetas del baño y se dejan enfriar a la temperatura del laboratorio. A continuación se mide otra vez la distancia entre las puntas de las agujas, con una aproximación de 0,5 mm
7. La expansión volumétrica será la diferencia medida antes y después de llevar las probetas a ebullición, (es decir la diferencia de las distancias medidas en el punto 4 y 6).

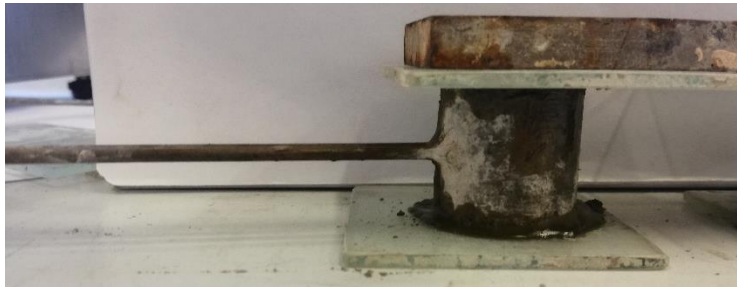


Figura 3.3. Muestra en molde de Chatelier.



Figura 3.4. Muestras en los moldes de Chatelier dentro del baño termico de agua.

### **3.2.1.4 Tiempo de fraguado**

El tiempo de fraguado se determina observando la penetración de una aguja en una pasta de cemento de consistencia normal.

Se determina según la legislación española [UNE-EN 196-3], usando un aparato de Vicat a temperatura ambiente como se muestra en la figura 3.5. La Norma mencionada tiene por objeto determinar el tiempo de fraguado inicial y final de un cemento.

El tiempo de fraguado inicial es el tiempo transcurrido desde que se ponen en contacto todos los componentes y el agua, hasta que se logra una resistencia a la penetración de la aguja de Vicat de  $0,35 \text{ Kg/mm}^2$ . El tiempo final de fraguado es el tiempo transcurrido desde el contacto inicial hasta conseguir una resistencia en la pasta de  $2,8 \text{ Kg/mm}^2$ .



Figura 3.5. Aparato de Vicat.

Para la realización de estos ensayos se han utilizado muestras cilíndricas de 33 mm de diámetro y 40 mm de altura. El procedimiento para realizar el ensayo es el siguiente:

#### **Determinación del tiempo inicial y final de fraguado:**

1. Se llena el molde con la pasta y se enrasa. Se introduce el molde lleno en una cámara húmeda. Se apoya sobre una placa plana como base para asegurar que la superficie quede lisa. En la cámara húmeda (figura 3.6) se mantiene la temperatura a 20°C y una humedad relativa no inferior al 90%.
2. Pasado, se llevan las muestras al aparato de Vicat y se sitúan bajo la aguja. Se baja la aguja despacio hasta que entre en contacto con la pasta. Se sujeta en esta posición entre 1 y 2 segundos, con el fin de evitar una velocidad inicial o una aceleración forzada de las partes móviles. A continuación, se suelta la aguja del aparato que cae por su propio peso, penetrando la pasta verticalmente.
3. Se lee la escala cuando haya terminado la penetración y se anota la lectura junto con la hora exacta a la que se ha tomado el valor.
4. Pasado un tiempo se repite el ensayo sobre la misma probeta. El intervalo de tiempo en el cual se deben realizar las medidas no está estipulado, a medida que se realiza el ensayo se observa a que velocidad endurece el material y en base a ello se mide con más o menos frecuencia, siendo nuestro objetivo averiguar los tiempos exactos en los que comienza y termina el fraguado. En las siguientes medidas se sitúa la aguja en un punto separado del de las medidas anteriores (a no menos de 5 mm del borde del molde y a más de 5 mm de separación entre las distintas repeticiones).
5. Entre los sucesivos ensayos de penetración se mantiene la probeta en la cámara húmeda. Después de cada penetración se limpia la aguja del aparato de Vicat.



6. El tiempo inicial de fraguado será el momento en el que la aguja comienza a penetrar en la muestra. El tiempo final de fraguado se obtiene en el momento en el que la aguja de Vicat no deja una señal visible sobre la base superior del cilindro o penetra menos de 0,5 mm sobre la base de la superficie.



Figura 3.6 .Cámara húmeda

### **3.2.2 Caracterización de las propiedades mecánicas.**

#### **3.2.2.1 Dureza superficial**

La dureza superficial se ha medido de acuerdo a la norma española EN-102031. El método empleado consiste en determinar la resistencia que opone un material a la penetración de la aguja del aparato de medida. En este caso se lleva a cabo utilizando un durómetro Shore C, como se muestra en la figura 3.7.

Para la realización del ensayo se colocan las muestras sobre una superficie horizontal estable. Se coloca el durómetro sobre una de las caras, se ejerce presión y el durómetro marca la resistencia que ofrece el material.

Se toman un par de medidas para cada cilindro, una por cada cara de la muestra. La dureza superficial será la media aritmética de los valores obtenidos. Estos resultados estarán expresados según el durómetro en unidades shore C.



Figura 3.7. Durómetro.

### **3.2.2.2 Resistencia a la compresión**

La resistencia a la compresión se ha medido según el procedimiento indicado en la norma ASTM E 761-86. Esta norma establece que la resistencia a la compresión se determinará mediante aplicación de una fuerza normal a la superficie de la muestra, midiendo la tensión aplicada cuando ocurra la rotura.

Los ensayos de resistencia a la compresión se han realizado con una máquina marca Suzpecar, modelo MEM-102/50 t, ver figura 3.8.

Este equipo va ejerciendo fuerza sobre las muestras, comprimiéndolas poco a poco hasta que llegan a romperse, se mide así la resistencia que oponen los cilindros a la fractura. El equipo posee, además, un dispositivo manual para la regulación de la velocidad de carga y desplazamiento.

Se opera de la siguiente manera:

1. Se coloca la muestra, se cierra la compuerta, se comprueba que la velocidad está al mínimo y la válvula de bypass cerrada. Y se pulsa “Reset” para anular los valores que pueda haber guardados de experimentos anteriores.
2. A continuación se pulsa “Run” y con la ayuda de la palanca regulamos manualmente la velocidad de compresión si fuese necesario. Fijándonos en la muestra, cuando la placa metálica vaya a contactar la probeta, pulsamos “Pause” y a continuación “Clear”, evitando así errores de medida procedentes de la fuerza de inercia. Se vuelve a pulsar “Run” y se observa el valor más alto de la fuerza aplicada que nos da el monitor. Una vez rota la muestra, en caso de que la máquina no parase automáticamente, se debe pulsar “Stop”.
3. Al finalizar el ensayo se anota la fuerza de compresión leída.



Figura 3.8. Equipo para los ensayos de resistencia a la compresión.

---

La resistencia a la compresión se mide según la siguiente Ecuación2:

$$R_c = (F/S) \cdot 10^6 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

Rc: Resistencia a la compresión (MPa)

F: Carga aplicada (Kg)

S: Superficie de la cara del cilindro donde se aplica la fuerza (m<sup>2</sup>)

### 3.3 Método de fabricación de probetas

La fabricación de los productos descritos en este proyecto requiere que los residuos junto con el resto de aditivos sean dosificados, mezclados, amasados y conformados.

Para la preparación de las muestras se utiliza cemento, cáscara de huevo y agua en distintas proporciones.

#### 3.3.1 Preparación de las cáscaras de huevos de gallina

Se procedió del siguiente modo para la preparación de las cáscaras de huevo antes de ser mezcladas:

1. En primer lugar se calientan las cáscaras a 105° durante 24 horas para eliminar la presencia de patógenos y microorganismos en nuestro residuo.
2. Una vez esterilizado el residuo se procesa a triturar las cáscaras con la ayuda de un molinillo (figura 3.9).



Figura 3.9. Molinillo empleado para triturar las cáscaras de huevo.

3. Una vez molida con la ayuda de los tamices y de una placa vibratoria separamos las partículas en los tamaños ya indicados en el apartado 3.1.2. Ver figura 3.10.
- Grueso: 0,8-1,25 mm
  - Medio: 0,25-0,8 mm
  - Fino: <0,25 mm

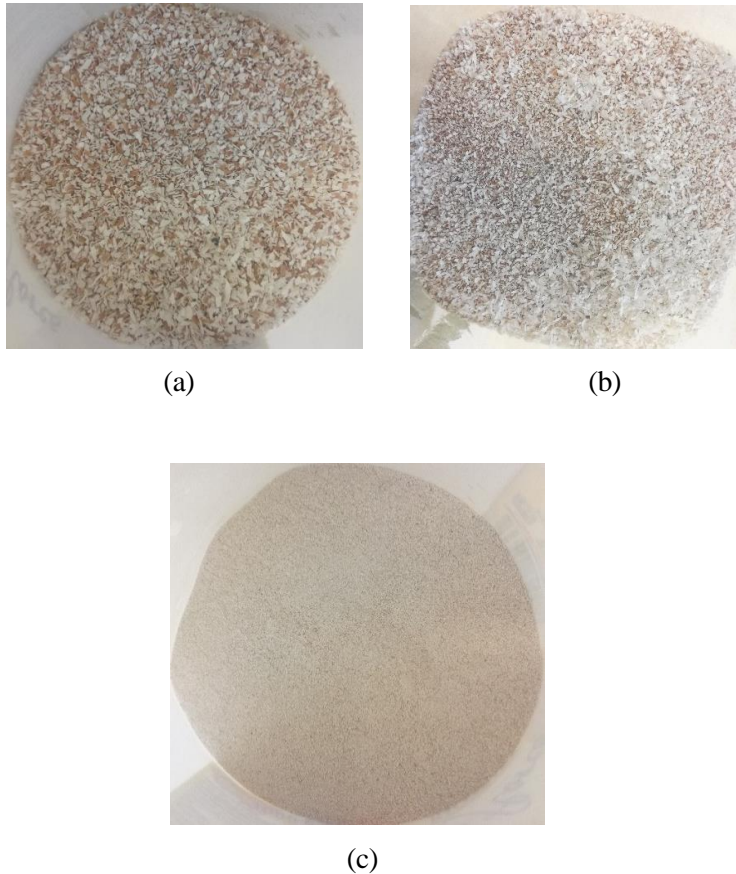


Figura 3.10. Cáscaras de huevo molidas, tamaño grueso (a), medio (b), fino (c).

### **3.3.2 Diferentes composiciones realizadas**

Una vez obtenidos los distintos tamaños de partículas de cáscara de huevo se procede a realizar las muestras. Los otros aditivos empleados son cemento Portland y agua. Se fabricaron de este modo 8 tipos de muestras (Ver tabla 3.1) con su correspondiente cantidad de agua.

### **3.3.3 Procedimiento experimental para conformar las muestras**

Para preparar las muestras de cemento, cáscara de huevo y agua se procedió del siguiente modo:

1. Se utilizan unos moldes como se muestra en la figura 3.11, estos moldes tienen una ranura que se fijará con fiso, con la ayuda de una brocha se aplica en el interior líquido desencofrante. Este líquido evita que la muestra se pegue a las paredes.



Figura 3.11. Moldes de las muestras a fabricar.

- 
2. Se añaden las cantidades correspondientes de cemento, cáscara y agua. Para ello se calcula la cantidad necesaria según el porcentaje de cada muestra. Se pesan las cantidades calculadas de cáscara y cemento y se mezclan. El agua se añade con mucha precaución, interesa que tenga una textura similar a la del barro, suficiente para amasarlo y mezclarlo con facilidad, pero no en exceso.

Como orden de magnitud la relación agua/ sólido es aproximadamente 0,3. El agua añadida deberá ser siempre la misma dentro de las muestras de la misma composición. Un exceso o defecto de agua daría error en los resultados.

3. El proceso de mezclado se realiza el tiempo suficiente para que todos los componentes se mezclen perfectamente, hasta alcanzar una pasta homogénea como la de la figura 3.12.



Figura 3.12. Pasta amasada de cemento, cáscara de huevo y agua.

4. Una vez amasado y mezclado se procede a llenar los moldes, se pretende conseguir una distribución homogénea, compacta y sin huecos. Los moldes se sitúan, en primer lugar, en una superficie lisa donde los dejaremos secar una vez rellenos. Manualmente se introduce poco a poco la mezcla compactando y dando golpecitos en los laterales del molde con la ayuda de una espátula para evitar que se queden huecos debidos al aire. Una vez llenos y pasados unos 20 minutos aproximadamente se procede a girar las muestras, asegurándonos así tener ambas caras lisas. ( Ver figura 3.13 )





Figura 3.13. Muestras secándose en los moldes.

5. Se deja el material en el molde durante 24 horas, para su correcto fraguado. Pasado ese tiempo se desmoldan las muestras con la ayuda de una espátula y se almacenan al aire libre listas para los posteriores ensayos de propiedades físicas y mecánicas. Las muestras desmoldadas se muestran en la figura 3.14.



Figura 3.14. Muestra desmoldada.

# 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

## 4.1 Caracterización química de los subproductos

En este trabajo se fabrican diferentes composiciones como se ha descrito, variando las proporciones de cáscaras de huevos así como el tamaño de grano. Se desea hacer un análisis comparativo de las propiedades respecto al conglomerante comercial usado, cemento Portland de tipo I (CPI), de resistencia 32.5 N.

Como se ha indicado a lo largo de este estudio, la cáscara de huevo de gallinas está compuesta concretamente por un 94% de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), 1 % de carbonato de magnesio y 1 % de fosfato cálcico ( $\text{CaCO}_3(\text{PO}_4)_2$ ). El 4% restante es una matriz orgánica que se localiza dentro y entre los cristales de carbonato cálcico. (Stadelman, 2000).

La Norma EN-13282 impone como requisito en lo referente a la composición química de los constituyentes del conglomerante que el contenido en  $\text{SO}_3$  no exceda el 6%. Siendo el contenido en  $\text{SO}_3$  de las cáscaras de huevo de un 0,57% (Carvalho Amaral, et al. 2013). Por lo tanto, se cumple el requisito.

Este requisito, se impone con el fin de evitar interferencias en el fraguado del cemento y para reducir la posibilidad de fenómenos de expansión.

Se comprueba pues, que tanto el cemento como las cáscaras de huevos contienen menos del impuesto por la Norma.

## 4.2 Propiedades de los conglomerantes hidráulicos de cemento Portland con cáscaras de huevos

### 4.2.1. Relación agua sólido

Las composiciones de trabajo fueron indicadas en la tabla 3.1. A partir de ahí se indica la relación que debe haber entre la cantidad de agua y de sólido, ver tabla 4.1.

<b>Composiciones</b>	<b>Cemento (%)</b>	<b>Cáscara de huevo (%)</b>	<b>Agua/Sólido (%)</b>
CP100	100	0	42,22
CP92,5G7,5	92,5	7,5	37,78
CP85G15	85	15	35,55
CP92,5M7,5	92,5	7,5	37,78
CP85M15	85	15	35,55
CP92,5F7,5	92,5	7,5	37,78
CP85F15	85	15	35,55
CP75F25	75	25	35,55

Tabla 4.1. Relación agua/sólido para las distintas composiciones de cemento-cáscaras de huevo.

A partir de la tabla 4.1 se observa que la cantidad de agua necesaria va disminuyendo muy ligeramente a medida que aumenta el % de cáscara de huevo en la muestra. Esto se debe a que la cáscara de huevo es un material que no absorbe tanta agua como el cemento portland.

#### **4.2.2 Propiedades físicas**

Las características físicas de los conglomerantes hidráulicos según la Norma EN13282 son:

- La finura del residuo empleado, es decir, la distribución granulométrica de las cáscaras de los huevos de gallina.
- La estabilidad de volumen de las muestras.
- El tiempo de fraguado inicial y final de las distintas composiciones.

Además de los parámetros requeridos por la Norma mencionada, se incluye los resultados de las densidades de las muestras.

##### **4.2.2.1 Finura**

La curva granulométrica es una representación gráfica de los resultados obtenidos en el laboratorio cuando se analiza la estructura de las cascaras desde el punto de vista del tamaño de las partículas que la forman.

Este análisis se realizó como se indicó en materiales y métodos, por tamizado y posteriormente se pesó la cantidad retenida en cada tamiz.

Se estudiaron las curvas granulométricas de los tres tamaños de partículas con los que se trabaja en este proyecto:

- Grueso: 0,8- 1,25 mm
- Medio: 0,25- 0,8 mm
- Fino: < 0,25 mm



Obteniendo de este modo la siguiente distribución granulométrica (figura 4.1) para las cáscaras de huevo:

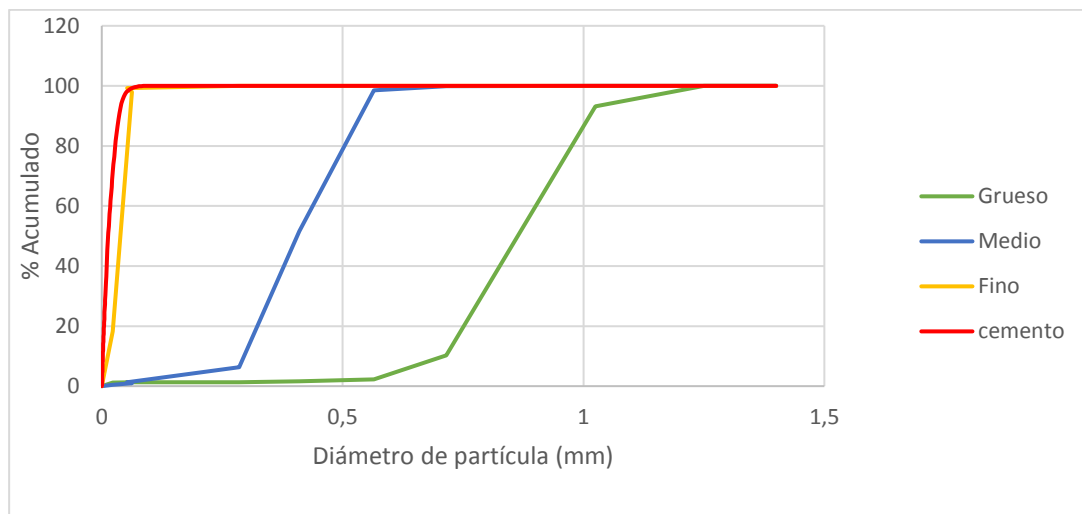


Figura 4.1. Distribución granulométrica de las cáscaras de huevo para cada uno de los diferentes tamaños de partícula.

De acuerdo con la Norma EN 13282, debe cumplirse que el porcentaje de rechazo mayor a  $90\ \mu\text{m}$  ha de ser menor o igual al 15%. En este estudio al no disponer de tamices de  $90\ \mu\text{m}$  se utilizó un tamiz de  $80\ \mu\text{m}$  para calcular si se cumplía dicho requisito. Teniendo esto en cuenta se llega a que, el porcentaje de cáscara de huevo acumulado a  $90\ \mu\text{m}$  (es decir  $0,09\ \text{m}$ ) es:

- 15% para el tamaño de partícula grueso
- 15% para el tamaño de partícula medio
- 25% para el tamaño de partícula fino

Con estos resultados se procedió a realizar las distintas composiciones, para que fuesen validas según la normativa.

Los valores de la distribución granulométrica de la cáscara de huevo se comparan con la distribución granulométrica del cemento, ver figura 4.1. Se observa que el 100% del porcentaje acumulado para la cáscara de huevo se alcanza en  $0,285\text{mm}$  (fino),  $1,025\text{mm}$  (medio) y  $1,25\text{mm}$  (grueso). En cambio para el cemento el 100% del porcentaje acumulado se alcanza para  $0,097\ \text{mm}$ . Es decir, el tamaño de partícula del residuo es mayor que el del cemento Portland.

La distribución granulométrica más similar a la del cemento sería la del tamaño fino, siendo por tanto el subproducto que a priori mejor combinaría con el cemento, ofreciendo una mayor cohesión.

#### **4.2.2.2 Densidad**

La densidad aparente de las muestras a temperatura ambiente se ha determinado por la medida del peso y del volumen de las mismas. Las medidas fueron tomadas a los 28 y a los 56 días. Las medidas de densidad de menos de 28 días no son válidas, pues las muestras aún conservan agua que se evaporará con el paso del tiempo.

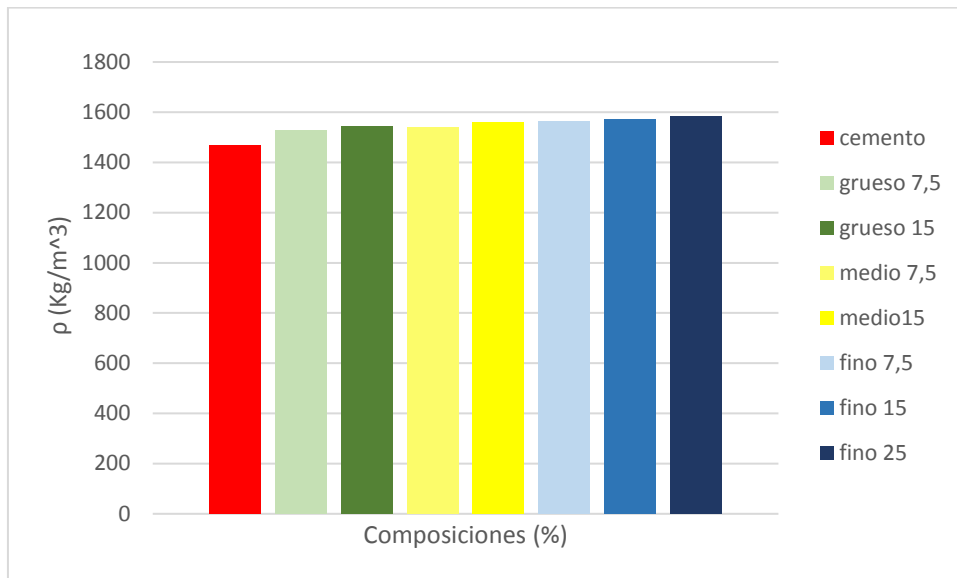


Figura 4.2 Densidad media de las muestras fabricadas.

En la figura 4.2 puede apreciarse como la densidad de las distintas muestras fabricadas presentan unos valores casi similares.

La gravedad específica de la cáscara de huevo (1,08) es menor que la del cemento (3,18), ver tabla 4.1, por tanto cabría esperar que las muestras de cemento puro fuesen más densas que las que contienen residuo, sin embargo esto no es así.

Una explicación a este comportamiento la encontramos en la cantidad de agua añadida. A las muestras de cemento puro se les añadió más agua, al ir añadiendo el residuo la cantidad de agua disminuyó. Por tanto al tener el cemento puro más agua, al evaporarse esta dejaría un mayor número de huecos libres en el material (poros), y por tanto pesaría menos.

De manera que teniendo en cuenta lo mencionado se explica el hecho de que las muestras presenten valores casi similares.

Comparándolo con el estudio de (Carvalho Amaral, et al. 2013) ver figura 4.3, que empleó cemento, cáscaras de huevo y suelo para la construcción de ladrillos, se observa que los valores de densidad también son similares.

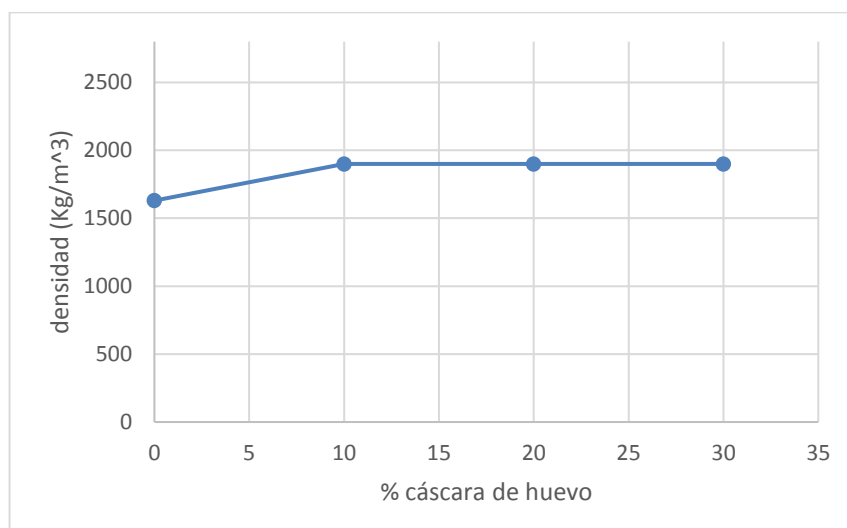


Figura 4.3. Densidad aparente de los ladrillos de suelo-cemento (Carvalho Amaral, et al. 2013).

### **4.2.2.3 Estabilidad de volumen**

La expansión fue determinada acuerdo con la Norma UNE-EN 13282, se debe cumplir que esta sea menor o igual a 30mm. Todas las muestras ensayadas presentaron expansiones muy pequeñas, en torno a 1mm.

Los resultados obtenidos, están muy por debajo de lo que establece la Norma como límite. Esto era de esperar, por los bajos contenidos de CaO y MgO de las composiciones.

Según la Norma cuándo el contenido en MgO es inferior al 4%, la expansión volumétrica es menor a 30mm. En el caso de nuestro conglomerante de cemento y cáscaras de huevos, se confirma este requisito ya que el contenido de MgO del subproducto empleado (cáscara de huevo) es nulo.

Comparando los resultados obtenidos con otros estudios realizados con residuos de cenizas de cáscara de arroz (Gil Fernandez, 2014) y cenizas procedentes de la combustión del carbón (Aceituno Vazquez, 2014) también se obtiene expansiones muy pequeñas dentro del límite impuesto por la Norma.

### **4.2.2.4 Tiempo de fraguado**

Para determinar el tiempo de fraguado se midió con el aparato de Vicat la resistencia a la penetración que presentaban las distintas muestras. En la figura 4.4 se muestran las muestras tras este ensayo.



Figura 4.4. Muestras tras el ensayo de Vicat.

Se determinó cuándo comienza a fraguar y cuando termina el fraguado de cada una de las composiciones. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7.

El tiempo inicial y final de fraguado para los conglomerantes hidráulicos de carreteras determinado según la Norma Europea 13282, no debe ser menor a 120 minutos. Esto se cumple para todas las composiciones como puede observarse en la tabla 4.2.

Los tiempos inicial y final de fraguado se fijan según la Norma EN-196-3 cuando la aguja del aparato de Vicat alcanza una profundidad de 5mm respecto a la base (superficie inferior) y de 0,5mm respecto a la superficie exterior de la probeta.

De acuerdo con la Norma EN 13282, los conglomerantes hidráulicos se clasifican en conglomerantes de endurecimiento rápido y de endurecimiento normal, en base a su tiempo inicial de fraguado. Como puede observarse en la tabla 4.2, para todas las composiciones el tiempo inicial de fraguado es mayor a 150, por lo tanto nuestras muestras pertenecen a la categoría de conglomerantes hidráulicos de endurecimiento normal

	<b>T. inicial (min)</b>	<b>T. final (min)</b>
<b>CP100</b>	181,6	486,0
<b>CP92,5 G7,5</b>	199,5	469,0
<b>CP85 G15</b>	269,0	473,7
<b>CP92,5 M7,5</b>	260,7	471,5
<b>CP85 M15</b>	275,5	441,0
<b>CP92,5 F7,5</b>	150,0	439,5
<b>CP85 F15</b>	152,0	426,0
<b>CP75 F25</b>	256,7	413,0

Tabla 4.2. Valores de tiempo de fraguado inicial y final.

Se observa en la tabla 4.2 que los tiempos finales de fraguado disminuyen a medida que aumenta la cantidad de cáscara de huevo. En cambio los tiempos iniciales de fraguado aumentan al aumentar la cáscara de huevo añadida. Observando las Figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se ve que todas tienen prácticamente la misma pendiente.

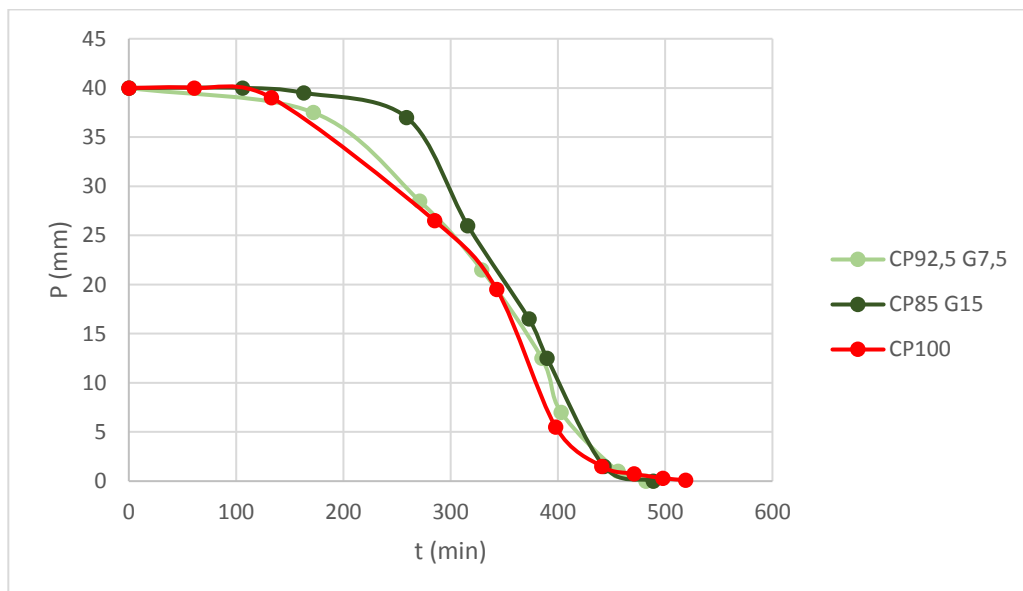


Figura 4.5. Experimento de Vicat tamaño de partícula grueso.

Para el tamaño de partícula grueso (figura 4.5) se observa que en comparación con el cemento puro, nuestras muestras tardan más en comenzar a fraguar. En cambio terminan de fraguar antes que el cemento.

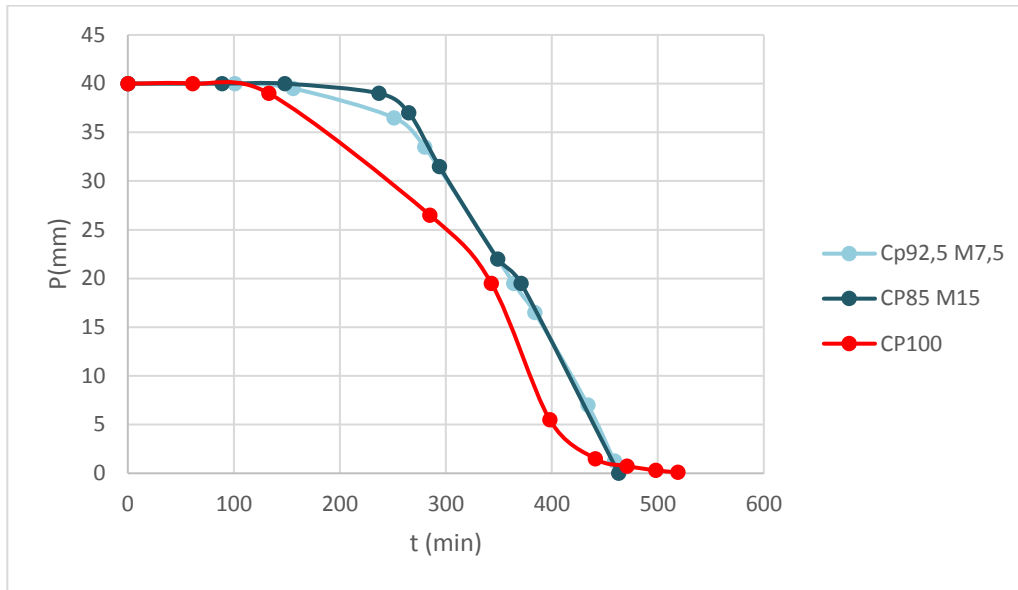


Figura 4.6. Experimento de Vicat, tamaño de partícula medio.

Para el tamaño de partícula medio (figura 4.6), al igual que con el grueso, se observa que en comparación con el cemento puro, nuestras muestras tardan más en comenzar a fraguar. En cambio terminan de fraguar antes que el cemento

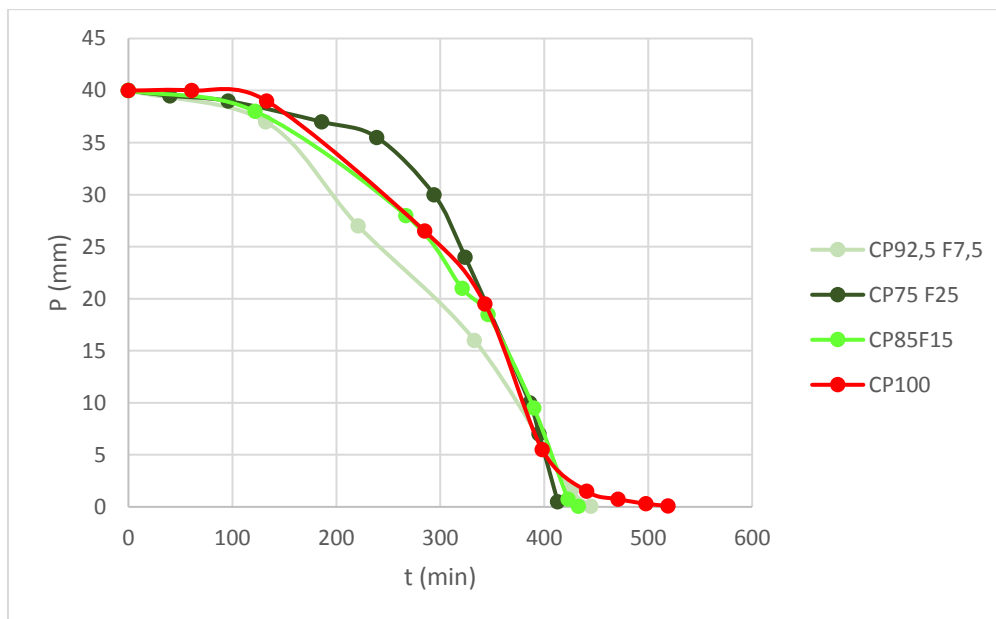


Figura 4.7. Experimento de Vicat, tamaño de partícula fino.

Para el tamaño de partícula fino, representado en la figura 4.7, es donde se observa que tiene una curva más parecida a la del cemento, al igual que ocurría con la distribución granulométrica, esta similitud se debe a que el diámetro de partícula del cemento y del fino son similares, actuando de manera parecida.

Por tanto el tamaño de partícula que mejor funciona es el fino, debido a su similitud con el cemento en lo referente al tamaño de grano.

---

Comparando los resultados obtenidos con otros estudios, la incorporación de residuos de cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón al cemento (Aceituno Vazquez, 2013) también incrementaba los tiempos iniciales de fraguado de los conglomerantes.

### **4.2.3 Propiedades mecánicas**

La característica mecánica a determinar de los conglomerantes hidráulicos según la Norma EN 13282 es la resistencia a la compresión de las muestras. Además, se ha analizado la dureza de estas.

#### **4.2.3.1 Dureza superficial**

La dureza de las muestras es directamente proporcional a la densidad de las mismas. Las muestras realizadas con cáscaras de huevo presentaban unos valores de densidad muy similares para los valores de dureza superficial. En la tabla 4.3 se ve como la dureza de las muestras apenas varía (entre 82 y 92 shore C).

<b>Composiciones</b>	<b>Dureza 7 días</b>	<b>Dureza 28 días</b>	<b>Dureza 56 días</b>
CP100	83,7	85,5	87,0
CP92,5G7,5	84,2	85,7	88,7
CP85G15	88,2	88,5	89,2
CP92,5M7,5	82,7	83,5	85,0
CP85 M15	86,0	86,7	90,0
CP92,5 F7,5	83,7	85,7	85,7
CP85 F15	86,7	87,7	87,0
CP 75F25	89,0	90,7	92,7

Tabla 4.3. Dureza superficial de las muestras.

Comparando los valores obtenidos con otros estudios que también emplean residuos para el desarrollo de conglomerantes hidráulicos, se observa también la relación entre la densidad y las durezas de las muestras, al añadir cenizas procedentes de cáscaras de arroz (Gil Fernandez, 2014) o cenizas procedentes de la combustión del carbón (Aceituno Vazquez, 2013).

#### **4.2.3.2 Resistencia a la compresión**

Puesto que el tiempo inicial de fraguado era superior a los 150 minutos, nuestras muestras se encuentran en el grupo de conglomerantes hidráulicos de endurecimiento normal y se caracterizan en base a la resistencia a la compresión a los 56 días según establece la Norma EN 13282-2.

---

Las muestras sometidas a este ensayo presentan rotura por grietas, tal y como se muestra en la figura 4.8.



Figura 4.8. Probetas rotas tras el ensayo de resistencia a la compresión.

Como se ha mencionado en este ensayo se midió la fuerza resistiva que presentaba cada una de las muestras antes de su fractura. En las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 se muestra una comparación de la evolución del tamaño de partícula a lo largo del tiempo.

En estas gráficas se representan: en el eje de ordenadas los valores de resistencia a la compresión en MPa obtenidos en el correspondiente ensayo, en el eje de abscisas la cantidad añadida de cáscara de huevo, expresada en porcentaje.

Se observa que a más días, las muestras presentan una mayor resistencia a la compresión como era de esperar. Esto se debe a que con el paso del tiempo las muestras van perdiendo completamente el agua y van ganando resistencia a la compresión.

También se ve que al disminuir el tamaño de partícula, es decir al pasar de grueso a medio, o de medio a fino, se observa un aumento en la resistencia a la compresión, consecuencia de una mejor cohesión del fino con el cemento debido a su granulometría. Esto se puede ver claramente en la figura 4.12.

Por otra parte, en las gráficas se refleja que al ir aumentando el residuo se mejoran las propiedades de resistencia a la compresión, esto puede parecer extraño ya que al añadir un residuo cabría esperar que las propiedades del conglomerante empeoraran, sin embargo teniendo en cuenta que el cemento Portland es el cemento de mayor calidad en el mundo de la industria cementera y que es el que posee una mayor cantidad de calcio, podrían atribuirse sus buenas propiedades a este elemento, por tanto al añadir cáscara de huevo (94% en peso de  $\text{CaCO}_3$ ) se estaría mejorando de manera significativa la calidad del material.

Para todos los tamaños de grano, la clase de resistencia según la Norma EN- 13282-2 para conglomerantes de endurecimiento normal y fijándonos en los valores tomados a los 56 días, que son los representativos para nuestras muestras sería N1.

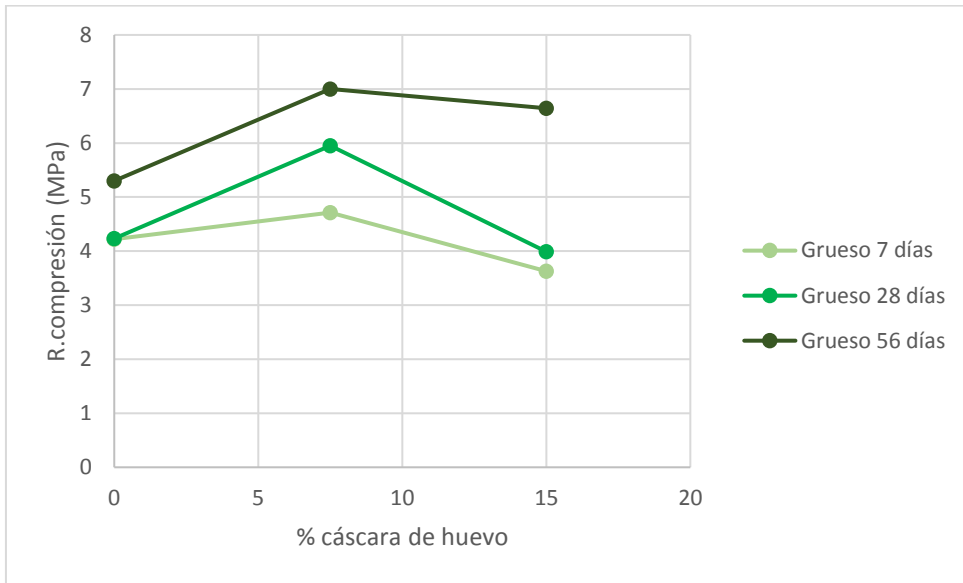


Figura 4.9. Resistencia a la compresión, tamaño de partícula grueso.

Para el tamaño grueso (figura 4.9) de partícula se observa claramente cómo se presentan valores más elevados de resistencia a la compresión a medida que se toman valores con el paso del tiempo. Observando los distintos tamaños de partícula de huevo se observa, que al añadir un 7,5% de cáscara de huevo se obtiene el valor máximo de resistencia a la compresión para los gruesos. Al añadir un 15% de cáscara este valor disminuye con respecto al anterior.

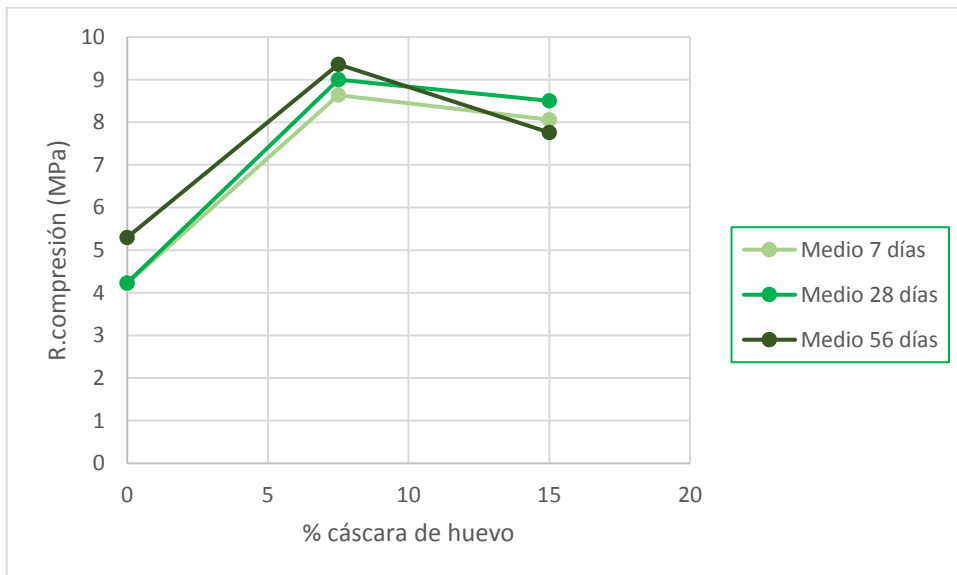


Figura 4.10. Resistencia a la compresión, tamaño de partícula medio.

Para el tamaño medio de partícula medio (figura 4.10) se observa cómo se presentan valores más elevados de resistencia a la compresión a medida que pasa del tiempo. Observando los distintos tamaños de partícula de huevo se observa, que al añadir un 7,5% de cáscara de huevo se obtiene el valor máximo de resistencia a la compresión para los medios. Al añadir un 15% de cáscara este valor disminuye con respecto al anterior.



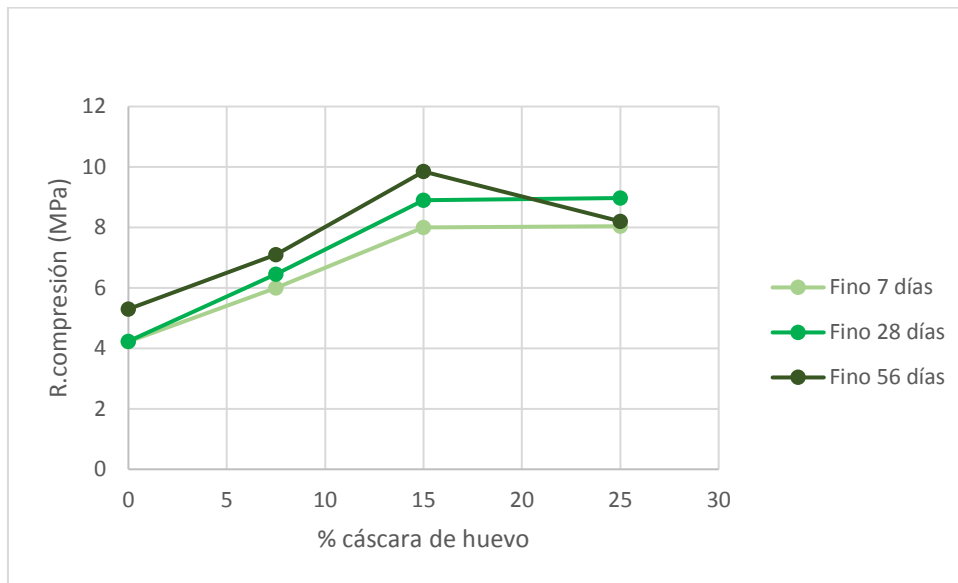


Figura 4.11. Resistencia a la compresión, tamaño de partícula fino.

Para el tamaño fino de partícula (figura 4.11) se observa claramente como aumentan los valores de resistencia a la compresión con el paso del tiempo.

En el caso del fino se observa que, que al añadir un 7,5% de cáscara de huevo se incrementa la resistencia, para un 15% este valor sigue aumentando, siendo para el tamaño fino el 15% el valor más alto para los valores de resistencia a la compresión. Por último para un 25% de cáscaras de huevo en el conglomerado, los valores de resistencia a la compresión disminuyen con respecto a los obtenidos para el 15%.

Por otra parte para comparar la distinta evolución de los diferentes tamaños de partícula, se añade la figura 4.12, que representa claramente la evolución de unos frente a otros. Se han representado a los 56 días ya que son los valores significativos necesarios para los conglomerantes de endurecimiento normal.

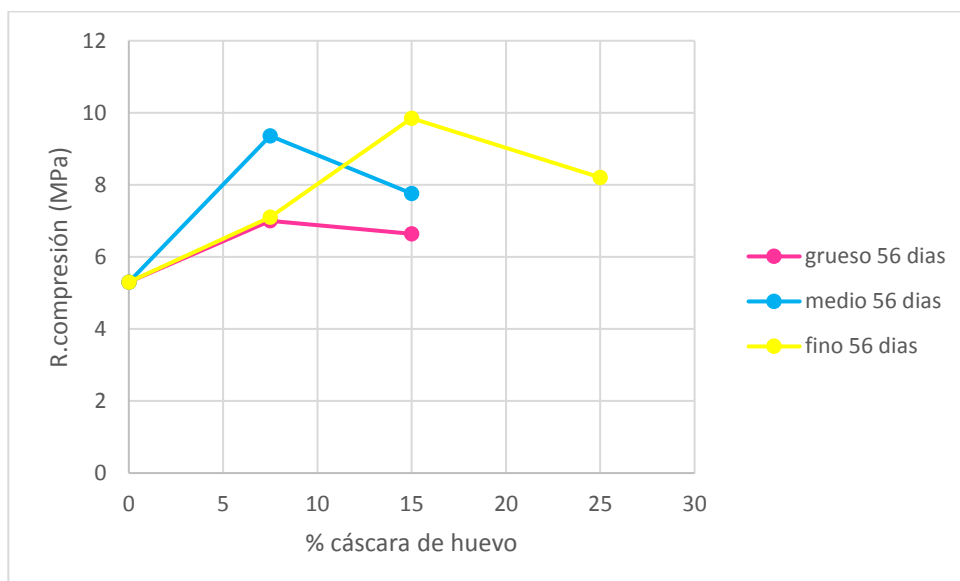


Figura 4.12 Representación de los resultados del ensayo de resistencia a la compresión. Comparativa según el tamaño de grano.

Se observa cómo se ha comentado un aumento de los valores de resistencia a la compresión al disminuir el tamaño de grano, esto se debe fundamentalmente a que el diámetro de las partículas de huevo son menores para el fino, estando más cohesionadas y por tanto siendo más difícil romper el material. Además como se ha comentado la distribución granulométrica del tamaño fino de partícula es la más parecida a la del cemento, por tanto es el residuo que mejores resultados ofrece.

Se concluye que nuestras muestras son todas conglomerantes hidráulicos de endurecimiento normal, clase N1 y que el mejor tamaño de partícula a utilizar sería el fino, ya que es el que ofrece mejores resultados.

### **Comparación de los valores de resistencia a la compresión con otros estudios realizados con cáscaras de huevo.**

Comparando estos resultados con otros estudios, concretamente (Carvalho Amaral, et al. 2013) dónde se mezcló conglomerante de cemento y cáscara de huevos con suelo de la zona estudiada. En la tabla 4.4 y la figura 4.13 se observa un máximo en los valores de resistencia a la compresión para el 10% de cáscara de huevo, con un valor de casi 5 MPa, esto concuerda con los resultados obtenidos para grueso y medio en el presente estudio. En el estudio realizado por (Carvalho Amaral, et al. 2013), las adicciones de residuo de cáscara de huevo fueron 0%, 10%, 20% y 30%, obteniéndose como se ha comentado el máximo valor de resistencia a la compresión para el 10%.

<b>Suelo (%)</b>	90	90	90	90
<b>Cemento (%)</b>	10	9	8	7
<b>Cáscara de huevos (%)</b>	0	1	2	3

Tabla 4.4. Composiciones usadas en el estudio de (Carvalho Amaral, et al. 2013).

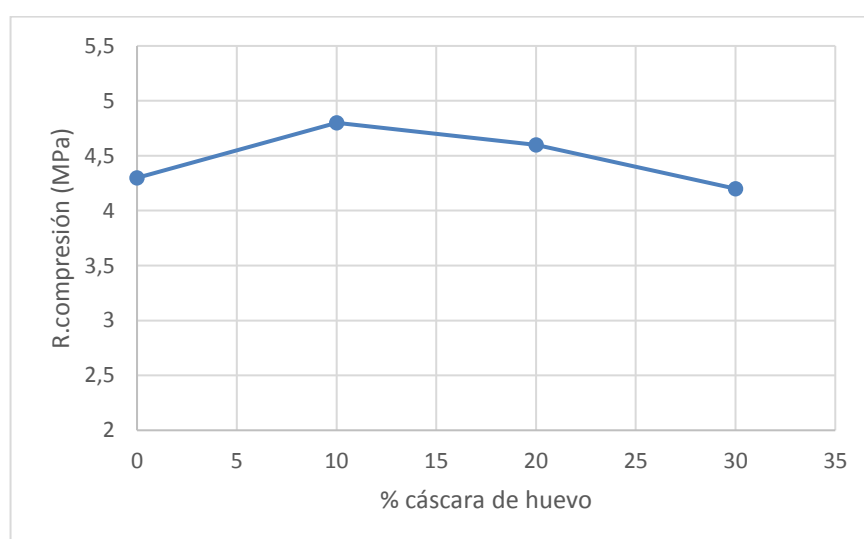


Figura 4.13. Resultados de resistencia a la compresión del estudio de “Ladrillos de cemento incorporados con residuo de cáscara de huevo” (Carvalho Amaral et al. 2013).

Observando la figura 4.13 se ve que presenta una tendencia muy similar a la de nuestro estudio.

---

### **Compación de los resultados obtenidos con estudios donde se emplean otros residuos:**

Para conglomerantes con cenizas procedentes de la combustión del carbón (Aceituno Vazquez, 2013) se obtuvo un conglomerante de endurecimiento normal, al añadir residuo la resistencia a la compresión disminuía.

Para conglomerantes con cenizas procedentes de la combustión de cascarilla de arroz (Gil Fernandez, 2014), la resistencia a la compresión también disminuía con la adicción de residuo.

Se concluye pues que la adicción de otros residuos empeoró la calidad del conglomerado, en cambio la adicción de cáscaras de huevos aporta mejores valores de la resistencia a la compresión siendo pues un mejor residuo a emplear como subproducto en la fabricación de conglomerantes hidráulicos. Esto se debe a la cantidad de calcio de los residuos empleados, siendo nulo el contenido de  $\text{CaCO}_3$  en el caso de las cenizas. En cambio en las cáscaras de huevo encontramos un 94% de  $\text{CaCO}_3$  lo que mejora significativamente las propiedades de nuestro conglomerado.



# 5 CONCLUSIONES

---

Con respecto a los resultados obtenidos en este estudio, se establecen las siguientes conclusiones:

- Se cumple el requisito impuesto por la Norma EN-13282 en lo referente a la composición química de los constituyentes del conglomerante, teniendo menos del 6% en SO<sub>2</sub>.
- De acuerdo con la Norma EN 13282, debe cumplirse que el porcentaje de rechazo mayor a 90 µm ha de ser menor o igual al 15%. Lo cual se cumple para todas las muestras.
- La distribución granulométrica más similar a la del cemento sería la del tamaño fino, siendo por tanto el subproducto que mejor combina con el cemento, ofreciendo una mayor cohesión.
- Las muestras presentan densidades casi similares en todos los casos fabricados.
- Con respecto a la estabilidad de volumen se cumple el requisito impuesto por la Norma, siendo la expansión volumétrica menor a 30mm.
- Para el tiempo de fraguado también se cumple la normativa, teniendo un conglomerante hidráulico de endurecimiento normal al presentar un tiempo de inicio de fraguado mayor a 150 minutos. El tamaño de partícula que mejores resultados ofrece es el fino al tener una granulometría más parecida a la del cemento favoreciendo el fraguado de las muestras.
- En lo referente al ensayo de compresión, las muestras sometidas a este ensayo presentan rotura por grietas.
- Las muestras aumentan su resistencia a lo largo del tiempo, como era de esperar debido a la pérdida de agua que se termina de evaporar completamente.
- También se observan unos mejores valores de resistencia a la compresión al disminuir el tamaño de grano, esto va ligado como se ha mencionado a la mejor cohesión que presenta el cemento con el fino. Al tener una granulometría similar dejan menos huecos libres y es más difícil romperlas.
- Al ir aumentando la cantidad de residuo en las muestras también se observa una mejoría, esto se debe a que el subproducto empleado está compuesto en su mayoría por carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>) compuesto que mejora la calidad del conglomerante hidráulico.
- Por último mencionar que según la Norma EN- 13282-2 para conglomerantes de endurecimiento normal nos encontramos con un conglomerante hidráulico de endurecimiento normal de clase resistiva N1.
- Se concluye pues que los residuos de cáscaras de huevos de gallina son un buen subproducto susceptible a ser utilizado en estudios a escala industrial en la fabricación de conglomerantes hidráulicos. Siendo la composición que mejores resultados ofrece el tamaño de partícula fino (< 0,25 mm) con una sustitución del 15% en el cemento Portland.



# BIBLIOGRAFÍA

---

- Aceituno Vazquez, C. (2013). Desarrollo de conglomerantes hidráulicos de carretera compuestos fundamentalmente por cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón.
- Ahmad, R., Kumar, R., Haseeb, S., (2010). Adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity.
- Ahmad, M., Hashimoto, Y., Hyun, D., Soo, S., Sik, Y., (2012). Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach.
- Ahmad, M., Usman, A.R., Lee, S.S., Kim, S.-C., Joo, J.H., Yang, J.E., Ok, Y.S., (2012) Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions.
- Baláz, M., (2014). Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. *Acta Biomater.*
- Bhaumik, R., Mondal, N.K., Das, B., Roy, P., Pal, K.C., Das, C., Baneerjee a. Datta, J.K., (2012). Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution equilibrium
- Boro, J., Deka, D., Thakur, A.J., (2012). A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. *Renew. Sustain*
- Carvalho Amaral, M., Bagli Siqueira , F., Zoteli Destefani, A., & Nilson F.Holanda, J. (2013). Soil–cement bricks incorporated. *Waste and Resource Management.*
- Castilho, S., Kiennemann, A., Costa Pereira, M.F., Soares Dias, A.P., (2013). Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from biogenesis calcium wastes.
- Chowdhury, S., Das, P., 2011. Utilization of a domestic waste—eggshells for removal of hazardous Malachite Green from aqueous solutions. *Environ. Prog. Sustain. Energy*
- Cordeiro, C.M.M., Hincke, M.T., (2011). Recent patents on eggshell: shell and membrane applications. *Recent Pat. Food. Nutr. Agric*
- Cotterill, O.J., McBee, L.E., (1995). Egg breaking. In: Stadelman, W.J., Cotterill, O. (Eds.), *Egg Science and Technology*. Haworth Press Inc., New York.

---

De Puy, G.W. Usando aditivos para mejorar la resistencia química del concreto. Chemical resistance of concrete.

EN-13282-1: “Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte 1- conglomerantes de endurecimiento rápido.”

EN-13282-2: “Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte 2- conglomerantes de endurecimiento normal. Composición, especificaciones y criterios de conformidad”

EN-13282-3: “Conglomerantes hidráulicos para carreteras. Parte 3- evaluación de la conformidad”

Fan, L., & Iyer, M. (2007). Cáscaras de huevo diseñadas para ayudar a hacer combustible de hidrógeno. *The Ohio State University*.

Ferraz, E., Gamelas, J., Coroado, J., Monteiro, C., & Rocha, F. (2018). Eggshell waste to produce building lime: calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications. *Materials and Structures*.

Ferraz E, Gamelas JAF, Coroado J, Monteiro C, Rocha F (2018) Recycling waste seashells to produce calcitic lime: characterization and wet slaking reactivity. *Waste Biomass Valoriz*.

Fraser, A., & Cusa, K. M. (2002). Investigation of partridge eggshell cuticle using SEM and EDX. *The Americas Microscopy and Analysis*.

Gao, Y., Xu, C. (2012). Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst.

Gergely, G., Wéber, F., Lukács, I., Tóth, A.L., Horváth, Z.E., Mihály, J., Balázs, C., (2010) Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell.

Gil Fernandez, T. (2014). Desarrollo de conglomerantes hidráulicos de carretera con cenizas procedentes de la combustión de cascarilla de arroz.

Global Poultry Trends, (2011). New Products Will Boost Sales of Egg Products in the Americas. *Global Poultry Trends*

Gowsika, D., Sarankikila, S., & Sargunan, K. (2014). Experimental Investigation of Egg Shell Powder as Partial Replacement with Cement in Concrete.

Hawkins, P., Tennis, P. and Detwiler, R (2003) The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review, EB227, Portland Cement Association,

Kingo, A. (2011). A review of poultry eggshells and shell membranes. *International Journal of Poultry Science*.



---

Köse, T.E., Kivanc, B., (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chem. Eng. J.*

Kosseva, M.R., (2009). Processing of food wastes. In: Taylor, S. (Ed.), *Advances in Food and Nutrition Research*. Academic Press, Burlington,

Margarida J. Quina, M. A.-F. (2017). Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic. *Resources, Conservation and Recycling*.

Mezenner, N.Y., Bensmaili, A., (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste.

Mosaddegh E, Hassankhani A (2014) Preparation and characterization of nano CaO based on eggshell waste: novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano

MN, F., Sousa, S., & Holanda, J. (2008). Using eggshell waste in red wall tiles. *Proceeding of the Institution of Civil Engineers- Waste and Resource Management*.

Muthu Kumar, Tamilarasan, (2014) " Effect of eggshell powder in the index and engineering properties of soil" *Int. J. Eng. Trends Technol*.

Ojuri, Oluwatuyi, (2014) "Strength characteristics of lead and hydrocarbon contaminated lateritic soils stabilized with lime-rice husk ash" *Electron. J. Geotech. Eng*.

Olarewaju A., Balogun M and Akinlolu S.(2011) Suitability of Eggshell Stabilized Lateritic Soil as Subgrade Material for Road Construction,

Oliveira, D., Benelli, P., & Amante, E. (2009). Valorização de resíduos sólidos:casca de ovos como matéria prima non desenvolvimento de novos produtos. *Proceedings of International Workshop Advances in Cleaner Production*.

Okonkwo, Odiong, E.E. Akpabio, (2012) "The effects of eggshell ash on strength properties of cement-stabilized lateritic" *Int. J. Sustain. Constr. Eng*.

Opeyemi, E. O., Opeyemi, E., Oluwatuyi, Bamidele, O., Alhaassan, E., Nochiri, E., Akerele, G. (2018). Ameliorating effect of milled eggshell on cement stabilized. *Case Studies in Construction Materials*.

Owamah, Atikpo, Oluwatuyi, Oluwatomisin, (2017) "Geotechnical properties of clayey soil stabilized with cement-sawdust ash for highway construction " *J. Appl. Sci. Environ. Manag*.

Park S, Choi KS, Lee D, Kim D, Lim KT, Lee K-H, Seonwoo H, Kim J (2016) Eggshell membrane: review and

---

impact on engineering. Biosyst Eng.

Pliya P, Cree D (2015) Limestone derived eggshell powder as a replacement in Portland cement mortar. *Constr Build Mater*

Rivera, E.M., Araiza, M., Brostow, W., Castano, V.M., Hernandez, R., Rodriguez, J.R., (1999.) Synthesis of hydroxyapatite from eggshells.

Soares, M.A.R., Marto, S., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L., Quinta-Ferreira, R.M., (2016). Evaluation of eggshell-Rich compost as biosorbent for removal of Pb from aqueous solutions. *Water Air Soil Pollut*

Stadelman, W. (2000). Eggs and egg products . En *Encyclopedia of Food Science and Technology* . Wiley New York NY USA.

Yerramala, A. (2014). Properties of concrete whith eggshell powder as cement replacement.

Witton, T. (2011). Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO<sub>2</sub> sorbent.

<http://avicultura.com>

<http://mensacivica.com>

<http://www.rocasym minerales.net>

<http://www.oficemen.com>

<http://www.recuperaresiduosencementeras.org>

<http://www.residuosprofesional.com>

<http://www.retema.es>

