

# Trabajo Fin de Grado

## Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Geopolímeros sintetizados a partir de distintos materiales residuales. Activación alcalina de cenizas de cascarilla de arroz.

Autor: Álvaro Villamor Lora  
Tutor: Constantino Fernández Pereira  
Yolanda Luna Galiano



Departamento de Ingeniería Química y  
Ambiental  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2016





Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

**Geopolímeros sintetizados a partir de distintos  
materiales residuales. Activación alcalina de  
cenizas de cascarilla de arroz.**

Autor:  
Álvaro Villamor Lora

Tutor:  
Constantino Fernández Pereira  
Yolanda Luna Galiano

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Universidad de Sevilla  
Sevilla, 2016



Trabajo Fin de Grado: Geopolímeros sintetizados a partir de distintos materiales residuales. Activación alcalina de cenizas de cascarilla de arroz.

Autor: Álvaro Villamor Lora  
Tutor: Constantino Pereira  
Yolanda Luna Galiano

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

*A mi familia*  
*A mis maestros*

*Agradecimientos:*

Cada vez que acaba una etapa importante en la vida, se debe mirar hacia atrás y reflexionar sobre ella, sus luces y sus sombras, con más importancia ahora que con 24 años, comienza una etapa desconocida, pero para la que me siento preparado.

Doy gracias a mis padres por su amor, por mi educación y formación, por hacerme entender las cosas importantes y por no dar nada por hecho, por esforzarse día a día, a que me convierta en un buen hombre.

Gracias a mis hermanos Javier y Rafael por sus buenos consejos y por estar ahí siempre para apoyarme cuando perdía la fe o la motivación, gracias por sus llamadas, que, aunque haga 8 años que no vivamos juntos, no perdamos el contacto. Que la vida nos vuelva a poner en cercanía y si no lo hace, que lo hagamos nosotros.

Gracias a mis 3 amigos, los hermanos que no tuve pero que elegí, Jorge, Pedro y Jaime, gracias por hacerme crecer, por decirme cuando me equivoco y por pasar los momentos más divertidos que siempre recordaré y que están por venir.

Gracias a mis profesores, en especial a mi amigo Don Miguel Fernández de los Ronderos, gracias por enseñarme mucho más que dos idiomas.

Y, por último, gracias a Dios, gracias por la vida que me ha tocado vivir.

*Eternamente gracias*



# Índice:

Capítulo 1: INTRODUCCION_____	12
1.1 Introducción_____	13
1.2 Objetivo_____	15
1.3 Estructura del Trabajo de Fin de Grado_____	16
Capítulo 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS_____	17
2.1 Cemento Portland_____	18
2.1.1 Introducción_____	18
2.1.2 Producción, tipos y contaminación _____	18
Producción_____	18
Tipos_____	23
Impacto Ambiental asociado a la producción del cemento. Contaminación_____	24
2.1.3 El cemento en España y en el mundo_____	26
2.2 Geopolímeros_____	28
2.2.1 Introducción_____	28
2.2.2 Geopolimerización_____	30
2.2.3 Recursos materiales para la formación de geopolímeros_____	32
Sólidos históricamente utilizados como precursores_____	32
Soluciones activadoras: Hidróxidos, Adición de Silicio Soluble_____	33
Otras variables debidas al material_____	35
2.3 Residuos de partida_____	36
2.3.1 Cenizas volantes_____	36
Clasificación_____	36
Mineralogía_____	38
Estado actual_____	39

Cenizas volantes en <u>España</u>	<u>40</u>
Cenizas volantes en la Unión Europea	<u>41</u>
Cenizas volantes en los Estados Unidos	<u>42</u>
Futuro del carbón	<u>43</u>
2.3.2 Paval	<u>44</u>
Introducción	<u>44</u>
Futuro del Paval	<u>45</u>
2.3.3 Ceniza de cascarilla de arroz	<u>46</u>
Capítulo 3: PARTE EXPERIMENTAL. MATERIALES Y MÉTODOS	<u>48</u>
3.1 Materiales de partida	<u>49</u>
3.1.1 Ceniza Volante Los Barrios (CV)	<u>49</u>
3.1.2 Paval	<u>50</u>
Molienda del Paval	<u>51</u>
Pretratamiento Paval: Impregnación con NaOH	<u>53</u>
Pretratamiento Paval: Hidrólisis	<u>54</u>
3.1.3 Ceniza de cascarilla de arroz	<u>57</u>
3.2 Solución activadora	<u>58</u>
3.2.1 Tipos de ataques	<u>58</u>
3.2.2 Metodología de los ataques	<u>59</u>
3.2.3 Filtración	<u>62</u>
3.2.4 Mezclas	<u>64</u>
3.3 Ensayos previos	<u>65</u>
3.4 Geopolímeros	<u>66</u>
3.5 Ensayos generales. Caracterización de materiales	<u>69</u>
3.5.1 Densidad aparente	<u>70</u>
3.5.2 Ensayo de resistencia a compresión	<u>70</u>
3.5.3 Ensayo de dureza	<u>72</u>

3.5.4 Ensayo de porosidad mediante intrusión de mercurio	73
Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
4.1 Ataques cascarilla de arroz	79
4.2 Ensayos previos	79
4.3 Pretratamientos	83
4.4 Ensayos definitivos	84
4.4.1 Composiciones	84
4.4.2 Aspecto de los ensayos	85
4.4.3 Densidad aparente	88
4.4.4 Ensayo de resistencia a compresión	91
4.4.5 Ensayo de dureza	94
4.4.6 Ensayo de porosidad mediante intrusión de mercurio	96
Capítulo 5: CONCLUSIONES	104
Bibliografía	106

# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los pilares en los que se fundamenta la Europa del futuro es la economía circular. El efecto invernadero o el agujero de la capa de ozono entre otros, han hecho que la Agencia Europea del Medio Ambiente, EEA por sus siglas en inglés European Environmental Agency, haya centrado gran parte de sus esfuerzos en la disminución de la contaminación, como medio y fin en sí mismo para el mejor futuro de Europa y del mundo.

Actualmente la contaminación está presente en todas sus formas, ya sea lumínica, acústica, hídrica, atmosférica, etcétera. Sin embargo, es aquella relacionada con los desperdicios o residuos sólidos que acaban en los vertederos o incineradoras la que llama más la atención pública.

Respecto a la gestión de los residuos en la actualidad, la Unión Europea se apoya sobre los siguientes principios: prevención de residuos, reciclado y reutilización.

Respecto a los residuos urbanos, en el año 2010 según datos de la EEA se reciclaron el 35%, y los objetivos para los años 2020 y 2030 son del 50% y del 70% respectivamente, además para el 2030 se espera eliminar el depósito en vertedero, exceptuando el 5% de los residuos no valorizables<sup>1</sup>.

Pese a los avances en la gestión de los residuos urbanos, estamos lejos de ser una sociedad estable desde el punto de vista medioambiental, la razón entre otras se encuentra en los residuos generados por la construcción e industrias extractivas.

Datos del 2012 muestran con claridad que solo el 8% de los residuos provienen de los hogares, siendo el 11% procedente de la industria manufacturera, el 29% de las industrias extractivas y, por último, la construcción y demolición generan un 33%, el 15% restante es fruto de otras actividades económicas<sup>2</sup>.

El análisis de la evolución de los datos entre 2004 y 2012 muestra una disminución de residuos en la actividad manufacturera de un 26%, a su vez, en dicho periodo se produjo una bajada del 49% en los generados por agricultura, silvicultura y pesca. No es así en la construcción donde se produjo un crecimiento del 45%<sup>2</sup>.

Como se ha indicado, el sector de la construcción es uno de los grandes contaminadores, los residuos que en él se producen vienen recogidos en el Plan de Gestión de Residuos de Construcción y Demolición (RCyD). La problemática de la contaminación en la construcción no se refiere solo a los residuos de la obra en sí, ya sean RCyD de nivel 1 como tierras y pétreos de excavación o de nivel 2 como asfalto, plásticos o yeso entre otros muchos, si no a la generación de los materiales de construcción, siendo el más destacable la producción de cementos.

De forma cuantitativa los datos actuales nos indican que la industria del cemento es la causante de las emisiones de 2 giga toneladas de dióxido de carbono al año (CO<sub>2</sub>), siendo esta cantidad un poco superior al 5% de las emisiones totales, y se espera que para el año 2050 las emisiones sean de 5 giga toneladas<sup>3</sup>.

La utilización de cementos no solo contamina respecto al sector de la construcción propiamente dicho, sino que, además, las industrias extractivas están incluidas en su proceso de producción.

Actualmente el 80% del cemento es producido en países emergentes, siendo especial el caso de China con un 45% de la producción mundial. Dicha cantidad crece año a año, con su correspondiente emisión de CO<sub>2</sub>. Es por ello que la Unión Europea está fomentando que las empresas modernicen plantas de producción de países en vías de desarrollo, con tecnologías que reduzcan en un 20% las emisiones de CO<sub>2</sub>. Aunque dichas reducciones se llevaran a cabo, pudiendo ser posible llegar a un 30% de reducción, no sería suficiente pues la demanda sigue creciendo.

Como se verá más adelante las emisiones mencionadas son responsabilidad de la reacción química involucrada en la producción del cemento, siendo el 60% de las emisiones responsabilidad de dicha reacción y el resto de la combustión del combustible utilizado para conseguir dicha reacción<sup>3</sup>.

Las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> que conlleva la producción de cemento, incluso con las nuevas tecnologías son un grave problema global.

Pese a ello, se debe puntualizar que en la actualidad se recicla el cemento de forma sencilla y económica, existiendo incluso máquinas portátiles que pueden moler una cantidad de 600 toneladas de cemento y asfalto por hora. Este cemento reciclado se utiliza como gravilla o como árido seco entre otros muchos usos, pero no como aglomerante original, por lo que es necesario seguir produciendo cemento nuevo para mantener la demanda del sector de la construcción.

## 1.2 OBJETIVOS

Tras la lectura de la parte anterior se dispone de una visión de la situación actual, para poder abordar los objetivos perseguidos por este proyecto. En la introducción se ha visto que actualmente el cemento tiene posibilidad de reciclado, sin embargo, su producción sigue siendo necesaria y resulta demasiado contaminante, con lo que la pregunta que cabe plantearse es:

*¿Es posible sustituir el cemento por otro material menos contaminante?*

Hoy en día una de las líneas de investigación es la del cemento verde, fabricado a partir de las cenizas volantes de plantas térmicas de carbón, a las cuales mediante determinados aditivos se las convierte en un material cementicio. El cemento verde creado por Novacem, sustituye a la piedra caliza, que es la que necesita una gran temperatura y la que genera gran cantidad de CO<sub>2</sub> durante el proceso de fabricación del cemento, por compuestos de magnesio que capturan CO<sub>2</sub> a medida que el material se endurece, siendo superior el CO<sub>2</sub> que captura durante el endurecimiento, al que se genera durante su producción.

En este proyecto nos centraremos en una línea que en la actualidad tiene gran repercusión, los geopolímeros. Este término fue creado por Joseph Davidovits, químico francés, para referirse a los polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos, generados mediante la geopolimerización. Para conseguir esta geopolimerización es necesaria una solución activadora alcalina y un sólido de aluminosilicatos, como se describirá de una forma más profunda, más adelante.

El objeto del trabajo no es solamente la fabricación de geopolímeros que se puedan emplear como sustitutos del cemento, si no, conseguir dichos geopolímeros mayoritariamente a partir de residuos con lo que se pueden conseguir dos objetivos:

- Producir un sustituto del cemento
- Que su coste económico sea mínimo y conveniente desde el punto de vista medioambiental.

Además, a título personal, este trabajo tiene otro objetivo. Siendo alumno de ingeniería industrial especializado en Producción y Organización, busco con este proyecto comprender las formas de investigación en I+D+I, para poder incluirlas en el mundo de la industria en un futuro, siendo las relacionadas con la conservación del medio ambiente las que llaman con mayor fuerza mi atención y entusiasmo.

### **1.3 ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO**

El presente trabajo se divide en cinco capítulos, el primero es una introducción junto con la definición de los objetivos.

En el segundo se comenzará explicando en profundidad todo lo relacionado con los cementos; materias primas, producción, utilización, desperdicios, reciclaje, etc.; más adelante se presentarán los geopolímeros de una forma detallada, junto a los diferentes materiales que se suelen utilizar para su producción (cenizas volantes de centrales térmicas, ceniza de cascarilla de arroz, paval,...), junto a la base científica de los experimentos (ensayos de compresión, porosidad y dureza) a los que se someterán los polímeros resultantes.

En el tercer capítulo se detallará el procedimiento experimental, dejando el cuarto capítulo para los resultados y la discusión de los mismos.

Por último, el quinto capítulo será donde se expongan las conclusiones del presente trabajo.

# **CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## 2.1 CEMENTO PORTLAND

### 2.1.1 Introducción

Antes de desarrollar el objeto del proyecto: la producción de geopolímeros a partir de residuos industriales que sustituyan al cemento, es necesario explicar brevemente la producción del material que se pretende sustituir y los principales problemas medioambientales del mismo.

El desarrollo histórico de los morteros y cementos, se detalla en la siguiente tabla:

Autor	Año	Episodio	Significado
Antiguo Egipto	~ 2686 - 2181 a.C.	Surgen en el Antiguo Egipto mezclas de arena con materia cementosa para unir bloques de piedra <sup>4</sup>	Se considera a los egipcios los creadores del "cemento primitivo"
Mundo Clásico	~ IV a. C - V d. C.	Se añade la mezcla anterior con calizas y materiales de depósitos volcánicos <sup>5</sup>	Se mejora la mezcla que pasa a soportar la acción del agua de mar
Inglaterra	1220	Construcción de la catedral de Salisbury <sup>6</sup>	Una de las exiguas utilizaciones del cemento romano, abandonado durante la Edad Media
John Smeaton	1758	Se utiliza una mezcla de puzolanas, calizas y arcilla para reconstrucción del faro de Eddystone <sup>7</sup>	Se mejora el cemento romano, y se da paso al cemento actual
Vicat y Le Chatelier	1818	Publicación de " Investigaciones experimentales " y " Morteros y cementos calcáreos " <sup>8</sup>	Estos tratados normalizan la producción de cemento, mediante calizas y arcillas, detallando los métodos.
James Parker y Joseph Aspdin	1824	James Parker y Joseph Aspdin patentan el cemento Portland	Se extiende la fabricación por todo occidente

*Tabla 1 Resumen de la historia del cemento*

### 2.1.2 Producción, Tipos y Contaminación

La contaminación del cemento se debe a la producción del clínker. Dicho clínker se encuentra en todos los tipos de cemento, pues es su componente fundamental. Los diferentes tipos de cementos se producen variando las composiciones del original, el Cemento Portland Ordinario (CPO). A continuación, se describirá la producción del CPO ya que es el que se produce en mayor cantidad. Después se presentará un resumen de los diferentes tipos, y, por último, la contaminación generada en cada una de las etapas del proceso.

#### **Producción:**

La producción consta de las siguientes etapas:

- Extracción de materias primas
- Preparación de las materias primas
- Cocción en horno rotativo
- Tratamiento final

Al menos el 90% del peso del cemento final, está conformado por el clínker, por lo que no es extraño, que la selección de las materias primas se base fundamentalmente en él. La

gran mayoría de los cementos tienen en mayor o menor medida los mismos componentes procedentes del clinker. Las diferencias en composición entre los distintos tipos de cementos son mínimas.

Los componentes antes y después de añadir el yeso correspondiente se muestran en la siguiente tabla<sup>9</sup>:

Componente	Composición (% peso)	
	Clínker	Clínker + Yeso
Silicato tricálcico	40 - 60	50
Silicato bicálcico	20 - 30	24
Aluminato tricálcico	7 - 14	11
Ferroaluminato tetracálcico	5 - 12	8

Tabla 2 Composición del cemento

➤ Extracción de materias primas:

La obtención de los silicatos es fundamental ya que estos representan entre un 60% y un 90% de la mezcla del clinker. Los silicatos de calcio antes mencionados no proceden de las materias primas directamente, si no que se obtienen a partir de la reacción de los óxidos de calcio en el horno rotatorio. Los óxidos de calcio son proporcionados por el carbonato, que procede de las materias primas, fundamentalmente de rocas calizas o margas.

En la superficie de las canteras las rocas calizas son ricas en hierro, sílice y óxido de aluminio, mientras que las que se encuentran a mayor profundidad son más puras, teniendo mayor cantidad de carbonato de calcio y menos de los anteriores minerales. Aunque a priori pudiera parecer que solo interesa utilizar esta última, se mezclan las dos para conseguir diferentes tipos de cementos, aunque para el caso del CPO sea mejor la segunda.

Además, son necesarios óxidos que actúan como fundentes, que ayuden a la formación de fase líquida en el horno para contribuir a las apariciones de las reacciones necesarias. Estos óxidos son aportados por arcillas o pizarras<sup>10</sup>.

Los materiales anteriormente mencionados son los fundamentales en la mezcla del clinker, y los dos proceden de canteras. El material es obtenido mediante perforación y voladura.

En este primer paso, en el cual solo hemos obtenido la materia prima, ya aparece un hecho importante relacionado con la contaminación como puede ser la creación de canteras, con el impacto ambiental que ello significa. Este aspecto será tratado más adelante<sup>11</sup>.

➤ Preparación de las materias primas:

En este paso se pretende conseguir dos aspectos fundamentales: sólidos de un tamaño adecuado y una mezcla homogénea.

Tras la llegada de la materia prima procedente de la cantera, ésta pasa a ser triturada una primera vez con el fin de obtener partículas de 3,5 centímetros de radio aproximadamente. Además, se debe asegurar que se alimenta el horno con una mezcla homogénea. La mezcla se sigue moliendo a lo largo del proceso con el fin de obtener una mezcla lo más fina posible, especialmente al final, resultando una mezcla llamada crudo.

Para conseguir dicha homogeneidad, se puede hacer en general, de dos formas diferentes:

- Por *vía húmeda*, la mezcla obtenida se envía a balsas de homogeneización. De estas balsas sale una pasta que tiene entre un 30-40% de humedad, los hornos alimentados por vía húmeda deben tener una zona donde se produzca la deshidratación, por lo que es necesario un mayor gasto de energía<sup>12</sup>.

*Ventajas de este proceso*<sup>13</sup>:

- La alimentación se produce de manera más uniforme que mediante otras vías.
- La humedad disminuye la liberación y dispersión del polvo, con las pérdidas que esto conlleva.
- No es necesario precalentar la mezcla a la entrada del horno, como hay que hacer en la vía seca, con el consumo energético que ello acarrea.

No obstante, hay una pérdida energética al tener que deshidratar la mezcla a la entrada del horno, la utilización de agua en este proceso vuelve a desencadenar un problema de contaminación, ya que dicha agua deberá ser tratada.

- Por *vía seca*; esto se puede hacer de 2 formas diferentes: mediante corrientes de aire o mezclando en zonas adecuadas, utilizando maquinaria. En este caso la humedad es inferior al 1% al inicio. Previamente a ser calcinada en el horno, la mezcla debe ser precalentada en los sistemas de alimentación al horno.

*Ventaja de este proceso:*

- Al no añadir agua, el control químico es más eficiente, además, se necesita menos energía, al no necesitar la deshidratación de la vía húmeda.

En contrapartida, la generación de polvo y sus pérdidas son importantes.

Realmente hay más formas de alimentar el horno: semihúmeda, semiseca..., pero no se detallarán pues son combinaciones de los 2 procesos anteriores.

Lo que sí es relevante es el gasto energético final de cada una de ellas, detalladas en la siguiente tabla<sup>13</sup>:

Tipología del proceso	Consumo específico (kcal/kg de Clíner)
Húmeda	1250 - 1400
Semihúmeda	1100
Vía Semiseca	920
Vía Seca	800

Tabla 3 Gastos energéticos según proceso

➤ Cocción en horno rotatorio:

Esta es la operación en la cual se transforman unas materias primas, que han sido previamente tratadas, en clíner.

A una temperatura de 1500°C se producirán las diferentes reacciones necesarias para generar: Silicato tricálcico, Silicato bicálcico, Aluminato tricálcico y Ferroaluminato tetracálcico<sup>9</sup>.

Las diferentes reacciones que se llevan a cabo, los cambios de temperatura y de estructura que sufre el material escapan al objeto del presente proyecto.

De todos modos, hay que resaltar la reacción más importante: la formación de silicato tricálcico a partir de silicato bicálcico y cal:



Para lograr dicha reacción química, se producen diferentes cambios de fases y otras reacciones. Para que el horno llegue incluso a superar los 1500°C es necesario quemar mucho combustible, con la consecuente generación de CO<sub>2</sub> debido a la combustión. Además, la reacción de cocción genera también CO<sub>2</sub>, el cual supone el 60% de todo el CO<sub>2</sub> generado en la fabricación del clíner.

En la siguiente imagen se pueden apreciar los diferentes cambios de temperatura y fase que se suceden a lo largo del horno, pues mantiene una temperatura estacionaria, pero ésta varía a lo largo del horno<sup>12</sup>.

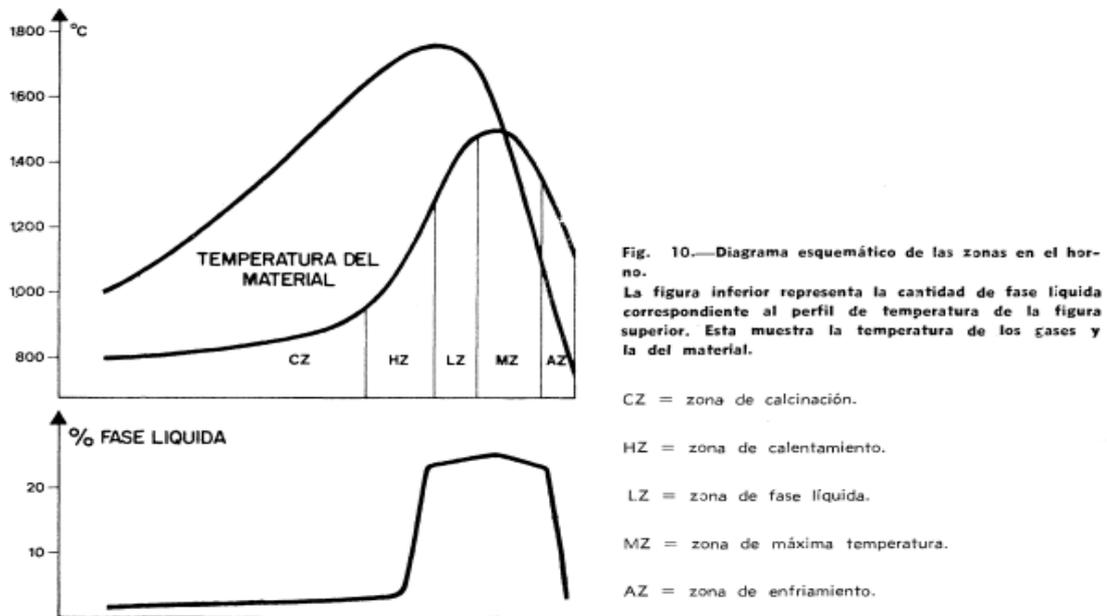


Ilustración 1 Cambios de temperatura y fase en horno rotatorio

➤ Tratamiento final:

Del horno rotatorio sale el principal componente del cemento Portland, el clínker, que como se expuso anteriormente forma el 90% o más del peso del cemento. El clínker se pasa por unos enfriadores que bajan su temperatura hasta los 60°C, esto es fundamental que se haga rápido para asegurar su calidad<sup>14</sup>.

Después el clínker se mezcla y es molido junto con yeso (entre un 2% y un 8% del cemento final aproximadamente) en un molino de bolas, obteniéndose de esta manera la mezcla que conocemos con el nombre de cemento<sup>15</sup>.

### Tipos:

En la actualidad existen varios tipos de cemento, según la necesidad que deban cubrir, dichos tipos aparecen resumido en la siguiente tabla<sup>11-12-15</sup>:

Tipo	Descripción	Usos
Cemento Portland	Formado a partir de la adicción de yeso al clínker, tras su mezcla con agua se endure en pocas horas, aumentando su resistencia después de varias semanas	Es el más utilizado para hacer hormigón
Cemento Portland férrico	Se obtiene añadiendo a la mezcla original cenizas de piritas u otros minerales ricos en hierro, es el cemento con la hidratación que más calor desprende por la mayor presencia de $Fe_2O_3$ y la menor de $CaOAl_2O_3$	Se utiliza en climas cálidos
Cemento Blanco	De color grisáceo tienen el mayor módulo de fundentes, de valor 10, destacando por poseer gran resistencia desde el principio. Es extremadamente duro.	Se utiliza para acabados finos
Cemento Puzolánico	De gran parecido al antiguo cemento romano, tiene la menor cantidad de cal, al combinarse está con la puzolana	Se utiliza en medios de aguas agresivas, climas calurosos o en elementos que requieren gran impermeabilidad y durabilidad
Cemento Siderúrgico	Se obtiene sustituyendo la puzolana por cenizas de centrales termoeléctricas, fundiciones, etcétera.	Tiene gran resistencia, pero sufre corrosión atmosférica

*Tabla 4 Tipos de cementos*

Por último, mencionar que hay otros tipos de cementos como el cemento de fraguado rápido o Cemento Romano, el cual se utiliza en obras menores no siendo utilizado en grandes obras. Llega a fraguar a los 20 minutos, lo que lo hace muy útil para situaciones que requieran rápidas reparaciones. También está el cemento aluminoso, que forja también rápidamente pero que con el tiempo pierde propiedades y se erosiona, el calor y la humedad hacen que este proceso llamado conversión se acelere. El hormigón con este cemento aumenta de tamaño con el tiempo y dejan al aire las armaduras, que se corroen al estar sin protección.

## **Impacto Ambiental asociado a la producción del cemento. Contaminación**

Este es sin duda el punto principal por el que se realiza este proyecto.

En la fase inicial la extracción de materiales requiere la creación de canteras, con la consecuente destrucción del medio ambiente. Hay que añadir también la contaminación de aguas, el daño al subsuelo, el uso de explosivos...etc.

Se ha hablado de las materias primas y de cómo se obtienen, sin embargo, no se ha mencionado nada respecto al reciclado. Al contrario que en su producción, tras su utilización el cemento no crea grandes problemas, ya que es fácilmente reciclable.

Anteriormente, ante la demolición de edificios o carreteras, los escombros (o Residuos de Construcción y Demolición, RCyD) eran depositados en vertederos. Actualmente se intenta siempre que el envío al vertedero sea la última opción, por ello se han establecido diferentes formas para reciclar el cemento y sus productos, siendo la creación de gaviones, gravilla o bloques los más habituales.

En todos los casos, el proceso es prácticamente similar<sup>16</sup>:

- Se limpia el RCyD de cualquier contaminante: papel, madera y otras basuras. Si tiene metales de forjado, se separan mediante electroimanes.
- Se separan las piezas de cemento por tamaño. Las más grandes se muelen una primera vez, luego se utiliza un segundo molino para todas. Algunos molinos tienen capacidad para tratar 600 toneladas por hora, por lo que la productividad del proceso está garantizada.

Pese a que su reciclaje es efectivo, los problemas respecto a su producción hacen que la búsqueda de un nuevo tipo de material cementicio sea necesaria, ya que, tras su vida útil, no podemos seguir utilizándolo de forma indefinida, pues es necesario nuevo cemento cada vez que se hacen nuevos edificios y el mayor problema está en su producción.

Para el estudio de la contaminación generada en la producción del cemento se seguirá el proceso de fabricación anteriormente descrito:

Para la *extracción de las materias primas* es necesaria la creación de canteras, que conllevan diferentes impactos potenciales, tales como<sup>17</sup>:

- Cambios en el suelo y modificación de sus propiedades.
- Desaparición de la flora y la fauna.
- Contaminación atmosférica: ruido, vibraciones, emisión de partículas
- Contaminación de aguas superficiales y/o subterráneas.

Además, existe la necesidad de emplear combustibles fósiles para transportar el material, o de dinamita para las voladuras.

Aunque en el proceso de extracción de materias primas sean necesarios combustibles fósiles, con sus consecuentes emisiones de CO<sub>2</sub>, es la producción del clínker en los hornos rotatorios lo que más perjudica al medio ambiente, ya que se producen 0,85 kg de CO<sub>2</sub> por kg de clínker<sup>18</sup>. Actualmente, se calcula que alrededor de un 5% de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> proceden de la producción de cemento<sup>19</sup>, aunque otros estudios llegan a elevar dicha cifra al 8%. Siendo el 90% de estas emisiones a causa de la producción del clínker:

- 40% de los combustibles necesarios. Hay que alcanzar los 1500°C.
- 50% de las reacciones químicas que tienen lugar en el horno<sup>20</sup> (cocción)

Aunque muchos gastos energéticos se han minimizado o solventado, como por ejemplo utilizar canteras más próximas a la planta de producción, para bajar costes de combustible en el transporte, el más importante que es el que se produce en la producción del clínker, no se ha conseguido rebajar significativamente.

Además, junto al CO<sub>2</sub> se emiten otros gases como el óxido de azufre SO<sub>2</sub> o el óxido de nitrógeno NO<sub>2</sub>, ambos responsables de la lluvia ácida. Tampoco podemos olvidar el monóxido de carbono, o las partículas de polvo emitidas a la atmósfera.

Además, aparte de que la producción de clínker necesita una gran cantidad de arcillas y calizas, las necesidades energéticas son muy altas, variando entre las 1400 y 1800 kcal/kg de clínker<sup>13-18</sup>.

Como se ha indicado anteriormente, actualmente existe un plan europeo para hacer más eficientes las plantas de producción de cemento de países en vías de desarrollo, y así conseguir unas menores emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Pero esa rebaja es de solo el 20%, una cifra insuficiente, ya que, aun bajando incluso un 30%, si la demanda de cemento sigue aumentando al ritmo actual, las emisiones seguirán aumentando<sup>7</sup>.

Hay que remarcar que mediante la vía seca se consigue un menor gasto energético, pero, se obtiene una mezcla menos homogénea. Por otra parte, la vía húmeda, produce una contaminación hídrica importante, con gran cantidad de sólidos disueltos y suspendidos, junto a una posible contaminación térmica, provocada por una temperatura de los vertidos por encima de la temperatura ambiente.

### 2.1.3 El cemento en España y en el mundo

No parece adecuado acabar esta introducción acerca del material que se espera evitar o al menos reducir con el desarrollo de los geopolímeros, sin hablar de su relación con España y el resto del mundo. Este apartado se centrará al principio en las burbujas especulativas que ha sufrido el país para justificar la cantidad de cemento que se fabricó en España.

España ha sufrido diversas burbujas inmobiliarias siendo la más grande la que comenzó en 1997 y terminó entre el final del 2007 y el comienzo del 2008. Su origen está situado por la mayoría en el anterior boom inmobiliario. No obstante, respecto a este tema no están claros del todo los motivos, pues el tema tiene grandes repercusiones económicas, políticas y sociales. Lo importante es entender que este hecho ocurrió, pues sin él no se entiende que en pleno 2005, España fuera el sexto país en producción del mundo, produciendo más que Rusia, Italia y cerca de Japón, todos estos países con una mayor población. Actualmente España se encuentra en la posición número 15, algo que podemos visualizar en la siguiente gráfica<sup>21</sup>.

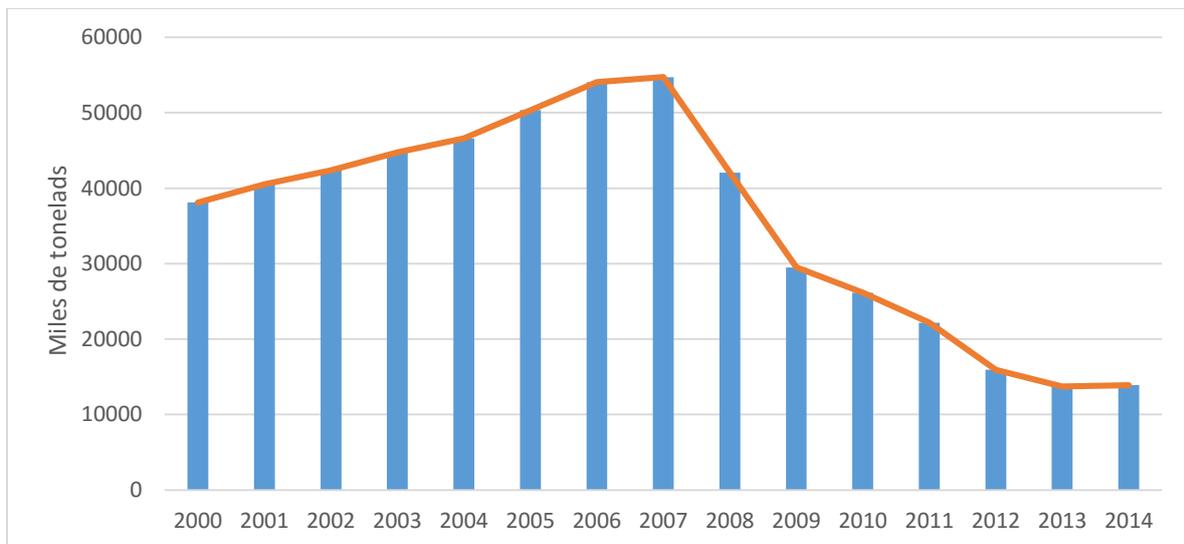
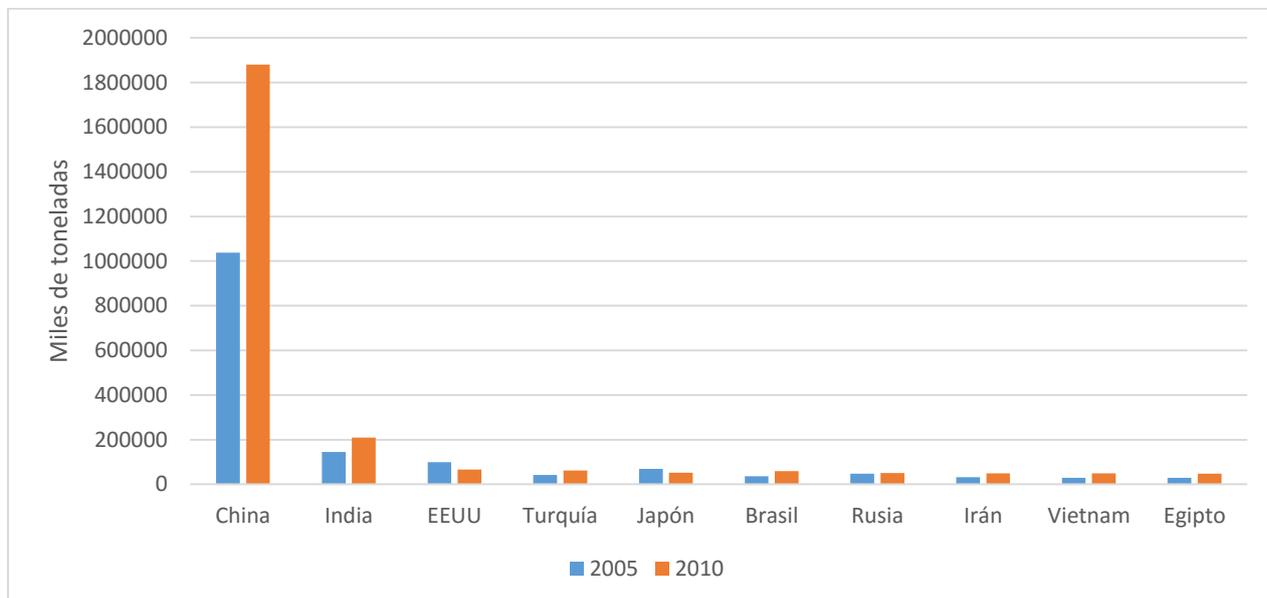


Ilustración 2 Producción histórica de cemento en España

Aunque tras la crisis financiera España dejó de demandar tanto cemento, lo mismo ocurrió en otros países desarrollados. En los países en vías de desarrollo la demanda ha aumentado enormemente, por ejemplo, en China ha aumentado en 800 mil toneladas en la última década, o en Ucrania dónde cada 4 años se dobla la demanda.

A continuación, se muestran las variaciones entre los años 2005 y 2010 de los principales productores actuales<sup>22</sup>, entre los cuales ya no está España:



*Ilustración 3 Mayores productores de cementos en la actualidad*

## 2.2 GEOPOLÍMEROS

### 2.2.1 Introducción

Aunque su descubrimiento fue anterior, la primera vez que se usaron los términos geopolímeros o geopolimerización fue en 1972 por Davidovits<sup>2</sup>.

También conocidos como aluminosilicatos inorgánicos, la nueva rama de los geopolímeros ya había sido descubierta por la Unión Soviética en 1950 con el nombre de los cementos de suelo (Soil Cements), fueron los científicos Víctor Glukhovsky y Pavel Krivenko, principalmente el primero, quienes preguntándose por qué las estructuras y edificios de la antigüedad, pirámides en especial, duraban tanto, los analizaron y observaron que tras la presencia de alcalinos libres en las matrices cerámicas podría estar la respuesta<sup>24</sup>.

En la siguiente tabla se observan los hechos más importantes relacionados con los geopolímeros desde 1950<sup>25</sup>:

Autor	Año	Episodio	Significado
Glukhovsky y Krivenko	1950s	Primeras escorias alcalinamente activadas mediante productos CSH y aluminosilicatos hidratados que se usan en construcción	Los aluminosilicatos hidratados son descubiertos y utilizados
Davidovits	1972	Cambio del lenguaje técnico para la transferencia de información científica básica	El término "geopolímero" es acuñado
Davidovits y Orlinsky	1988	Actas de la primera conferencia europea sobre los geopolímeros en mineralogía	Resumen de los trabajos de geopolímeros de los años 80
Wastiels et al.	1993	Geopolímeros basados en cenizas volantes	Primer registro de geopolímeros a partir de la activación alcalina de cenizas volantes
Rahier et al.	1996-1997	Aluminosilicatos sintetizados a bajas temperaturas	Trabajos preliminares de geopolímeros basados en meta caolín
Xu and van Deventer	2000, 2002	Geopolimerización de múltiples minerales	Geopolimerización de nuevos residuos aluminosilicatos
Duxson et al.	2007	Publicación del informe "Tecnología de los geopolímeros: the estado actual del arte"	Amplio número de informes y revisiones sobre los geopolímeros
Davidovits	2008	Publicación: "Química de los geopolímeros y aplicaciones" 2ª Edición	
Provis y van Deventer	2009	Publicación: "Geopolímeros: estructura, procesos, propiedades y aplicaciones industriales"	

Tabla 5 Resumen de la historia de los geopolímeros

Los geopolímeros son polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos, de estructura amorfa y tridimensional, que proceden de una reacción química llamada geopolimerización. Son aluminosilicatos alcalinos que forman unidades tetraédricas, mediante uniones aleatorias formadas gracias al silicio y el aluminio, y cationes alcalinos hidratados como K<sup>+</sup> o Na<sup>+</sup> localizados en los huecos<sup>26</sup>.

En los últimos 30 años, esta rama de estudio ha sido de gran interés para estabilizar residuos sólidos<sup>25</sup> incluidos residuos peligrosos<sup>27</sup> y nucleares<sup>28</sup>.

Además, los geopolímeros tienen propiedades cementicias comparables al cemento Portland, esto sumado a la baja generación de CO<sub>2</sub> en su producción, hacen de ellos unos potenciales sustitutivos del mismo. La producción de geopolímeros llega a generar alrededor de un 80% menos de CO<sub>2</sub> que el cemento Portland<sup>29</sup>. No solo eso, si no que los estudios también han demostrado su durabilidad<sup>30</sup>. Además de otras propiedades como: Baja permeabilidad<sup>31</sup>, buena resistencia a ciclos de hielo-deshielo<sup>32</sup> y gran resistencia ante la acción de los ácidos<sup>33</sup>, fácil adhesión a hormigones, acero, vidrio y cerámicas<sup>34</sup>, y producción de superficies con alta suavidad y precisa moldeabilidad, lo que hace que estos materiales sean usados para el tallado y el moldeado de objetos incluidos objetos artísticos<sup>35</sup>.

Los geopolímeros no solo pueden poseer las propiedades anteriores, aunque esto depende del geopolímero en cuestión como se explicará más adelante, sino que, además, los costes de producción son relativamente bajos<sup>36</sup>. Rangan y el resto de su equipo han comprobado las mejoras económicas que aporta la utilización de hormigones geopoliméricos a partir de ceniza volante. Las estimaciones respecto al cemento portland ordinario se estiman en mejoras de entre un 10% y un 20%.

Sin embargo, las reticencias de la industria cementera a nuevos productos, no han permitido su implantación, ya que aun con un coste medioambiental alto, el cemento portland tiene costes de producción muy bajos, además de no ser necesaria una tecnología cara.

#### Variables en la producción de geopolímeros:

Todas las propiedades de los geopolímeros citadas en el apartado anterior, dependen fundamentalmente de la geopolimerización, de la relación Si/Al, del aluminosilicato utilizado como precursor y de la temperatura; Davidovits fabricó geopolímeros a partir de caolín utilizando diversas temperaturas: 500, 650, 700 y 750°C, y concluyó que el óptimo se encontraba en 750°C<sup>37</sup>.

Siguiendo con la temperatura, otras investigaciones afirman que aumentar los tiempos de curado a altas temperaturas, tienden a dañar internamente la estructura, lo que podría deberse a la necesidad de mantener pequeñas cantidades de humedad, que ayuden a eliminar la formación de grietas<sup>38</sup>. Mientras que otros estudios referidos al agua, indican que ésta no pasa a formar parte de la estructura en sí, si no que queda encerrada en ella, con lo que se forman cavidades, es decir, se generan poros. Esto se debe a que el agua modifica las uniones entre partículas que forman el gel geopolimérico y genera una reorganización estructural<sup>39-40</sup>. En contraposición, el curado prolongado a temperatura ambiente, ayudaría a un desarrollo de una resistencia mejor<sup>41</sup>, apuntando Van Jaarsveld que el curado inicial a temperaturas superiores a 50-80 °C, no aumenta la resistencia a compresión que se alcanza a temperatura ambiente<sup>38</sup>.

En lo concerniente al tiempo de curado antes mencionado, es necesario un tiempo de fraguado adecuado para conseguir una durabilidad adecuada, ya que es necesario para el transporte, ordenamiento y polimerización de los monómeros<sup>42</sup>.

El silicio y el aluminio suelen provenir del material de partida, siendo a su vez posible que estén en la solución alcalina. Además, es necesario decir que, triturar el material ayuda a la reactividad de la reacción.

### 2.2.2 Geopolimerización

La geopolimerización es una reacción geo sintética de aluminosilicatos en un fuerte medio alcalino, a baja temperatura<sup>43</sup>.

La reacción comienza cuando se ponen en contacto un material compuesto fundamentalmente por aluminio y silicio (en forma de aluminosilicato) con una solución activadora alcalina, que consigue la formación de una estructura nueva formada por cadenas poliméricas. Dichas cadenas surgen a raíz de la policondensación de los iones silicato y aluminato que forman unidades tetraédricas llamadas sialato<sup>23</sup>.

Es una reacción que incluye la condensación y polimerización de iones ortosilicatos que son considerados como hipotéticos monómeros<sup>44</sup>.

Generalmente la reacción involucra: disolución, transporte y poli condensación<sup>45</sup>.

En la siguiente imagen<sup>46</sup> se observan diferentes redes de grupos sialato, en cinco estructuras diferentes:

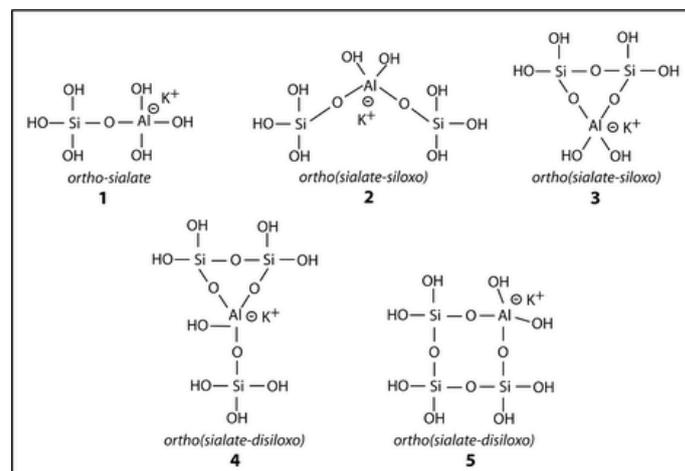
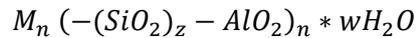


Ilustración 4 Grupos sialatos

En las cavidades de la red, iones positivos tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{NH}_4^+$  se asocian con el aluminio, ya que los grupos  $\text{AlO}_4$  tienen una carga negativa debido al estado de oxidación tres del aluminio en el tetraedro<sup>47</sup>.

La formación de estos sialatos (silico-oxo-aluminatos) de la red, compuestos de tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  unidos mediante átomos de oxígeno, se basa en la siguiente fórmula empírica<sup>48</sup>:



Donde:

- z: es un valor entero: 1, 2 o 3
- M es un catión monovalente
- n: es el grado de policondensación
- w: el número de moléculas de agua asociadas

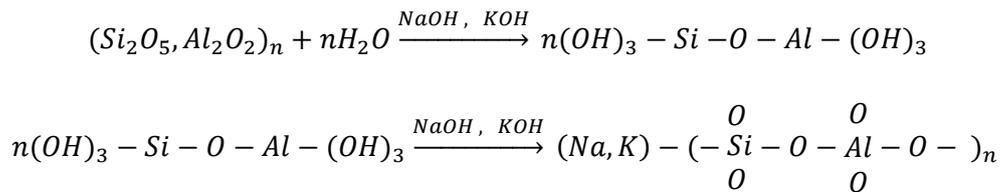
Según el valor de z, diferenciamos entre las diferentes redes posibles, siendo z=1 polisiliato, z=2 poli (siliato-silioxo) y z=3 poli (sialato-disiloxo)

Durante la geopolimerización el gel geopolimérico se introduce en los intersticios y cuando el gel se va endureciendo las partículas que se encuentran separadas de aluminio y silicio se unen, creando una matriz con las propiedades anteriormente expuestas, en especial, las relativas al buen comportamiento mecánico.

La geopolimerización<sup>49</sup> es un proceso que consta, en resumen, de 4 etapas:

- 1) Se disuelve la parte amorfa del aluminosilicato, con lo que el silicio y el aluminio se disuelven en la solución alcalina. Se consume  $\text{H}_2\text{O}$  durante el proceso a la vez que se forman pequeños monómeros de aluminato y silicato, mediante iones hidroxilo, a la vez que se reorganizan y dispersan los iones.
- 2) Cuando los monómeros están en la solución acuosa, se forma una mezcla de aluminatos, silicatos, que pueden proceder a su vez de la solución activadora, y aluminosilicatos, creándose los primeros oligómeros de aluminosilicatos.
- 3) Cuando se ha formado el gel geopolimérico, se produce la recolocación de los mismo a la vez que surgen las cadenas geopoliméricas y con ellas la estructura del material.
- 4) Policondensación de las partes solubles y formación de los productos hidratados, que acaba con el endurecimiento.

El mecanismo propuesto por Davidovits para la geopolimerización a partir de NaOH o KOH, es el siguiente<sup>50</sup>:



Respecto a las distintas combinaciones moleculares que se pueden seguir para hacer geopolímeros, Davidovits expuso ciertas reglas generales<sup>51</sup>:

- El número de moles de SiO<sub>2</sub>, respecto a los de M<sub>2</sub>O en soluciones acuosas de silicatos solubles debe ser entre 4 y 6,6 veces superior, siendo M un catión metálico alcalino.
- Además, el número de moles de SiO<sub>2</sub>, respecto a los Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de debe ser entre 5,5 y 6,5 veces superior.
- El aluminosilicato de partida debe contener aluminio que sea fácilmente soluble.

Aunque es cierto que, si la relación entre Si/Al es menor que 1 o mayor que 5 las características mecánicas no son las ideales<sup>52</sup>, diversos estudios demostraron la posibilidad de preparar geopolímeros con unas relaciones molares Si/Al de entre 0,5 y 300<sup>53</sup>.

### 2.2.3 Recursos materiales para la formación de geopolímeros

#### ➤ Sólidos históricamente utilizados como precursores:

Como se comentó anteriormente la materia sólida fundamental para la geopolimerización es un aluminosilicato. Generalmente se han utilizado residuos y escorias, aunque también se puede recurrir a fuentes de aluminio y silicio naturales.

Los aluminosilicatos, en especial los de origen residual, han podido experimentar o no un pretratamiento previo, generalmente una calcinación.

Este pretratamiento es significativo, ya que por ejemplo la ceniza volante contiene inquemados, que una calcinación previa podría evitar. Los geopolímeros basados en materiales no calcinados tienen tendencia a tener mejores resistencias a compresión en las fases finales del curado, a diferencia de las primeras etapas como se expone más adelante.

No solo se producen variaciones en la composición por un pretratamiento, sino que, además, una calcinación produce cambios en la estructura del material, haciendo que se pase de una estructura cristalina a una amorfa (más reactiva).

Por lo general, los distintos pretratamientos tienden a aumentar la reactividad del aluminosilicato precursor en la reacción de geopolimerización, mejorando las características de forma genuina. El pretratamiento de calcinación hace que los geopolímeros obtengan una mejor resistencia a compresión en las primeras etapas de curado<sup>54</sup>.

Respecto a aluminosilicatos destaca por su utilización temprana, el caolín<sup>55</sup>, el cual es una arcilla mayoritaria en los primeros diez metros de la corteza terrestre<sup>56</sup>, la terminología caolín hace referente exactamente a todos los productos formados a partir de un grupo mineral llamado caolinita, siendo su composición variable.

La utilización del caolín no es inmediata, si no que tras un calentamiento a temperaturas cercanas a los 750 °C durante 24 horas, se transforma en metacaolín. Al ser sometido a dicha calcinación, el caolín adquiere mayor superficie específica a la vez que una menor cristalinidad<sup>57</sup>, motivos por los cuales se elige en mayor medida el metacaolín<sup>47-58</sup>. La calcinación del caolín emite grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, por las altas temperaturas necesarias y la duración del proceso, y, además, presenta otros problemas como la necesidad de grandes cantidades de agua durante las mezclas con otros materiales, por lo que su utilización no resulta acertada para la fabricación a gran escala, como material cementicio, siendo por otra parte habitual a pequeña escala para la fabricación de revestimientos y productos con alta adherencia<sup>59</sup>.

El metacaolín se utiliza cuando la velocidad de disolución del aluminio no es suficiente o cuando la composición del aluminosilicato no es la deseada, en contraposición el metacaolín no se utiliza sólo, pues genera un producto con pobres propiedades mecánicas, como una baja resistencia. Por lo que es utilizado generalmente con otros materiales<sup>60</sup>.

Aparte de las cenizas volantes, las escorias de altos hornos han sido utilizadas con asiduidad, pese a que históricamente han tenido diferentes salidas como fertilizante o en la industria del ferrocarril como balasto<sup>61</sup>.

Estas escorias aparecen tras la fundición de una mena para conseguir un metal puro, quedando al final una mezcla de óxidos metálicos, que pueden contener sulfuros. Según el origen de la escoria, su composición varía enormemente, ya que mientras que la proveniente de fundiciones no ferrosas es rica en hierro y sílice, los cuales ayudan a la fabricación de un buen geopolímero, las ferrosas dan como resultado una escoria rica en calcio, magnesio y aluminio.

Las escorias han demostrado gran valor como materias primas en la formación de geopolímeros, destacando por su gran resistencia física.

Actualmente, todos los aluminosilicatos residuales, sin importar su procedencia, ya sea industria minera, construcción y demolición, tienden a ser explorados como fuente de geopolímeros ya que es una forma de valorizar dichos residuos<sup>62</sup>.

➤ Soluciones activadoras:

El primer paso de la geopolimerización es como se vio anteriormente la disolución del aluminio y del silicio, además de otros iones. Esa es la razón por lo cual la elección de la solución activadora es una operación tan relevante.

La solución activadora debe cumplir 2 objetivos fundamentales:

- La disolución de los elementos que formaran la red de polisialatos.
- Producir la activación de los enlaces superficiales del material sólido que queda.

Ambas características influyen de manera muy importante en la geopolimerización y, por ende, en las futuras propiedades del material<sup>63</sup>.

Las soluciones activadoras deben crear un medio básico, es por ello que están fundamentalmente formadas por hidróxidos o silicatos alcalinos.

#### ❖ Alcalinidad del medio: Hidróxidos

Las soluciones activadoras más habituales introducidas por el propio Davidovits fueron aquellas que contienen NaOH o KOH, las cuales introducen iones OH<sup>-</sup>, que disuelven la alúmina y sílice reactivas, mientras que los elementos alcalinos Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> se introducen en los tetraedros, pasando a ser parte de la estructura<sup>64</sup>.

Es de gran importancia a su vez, la alcalinidad del medio, ya que la manejabilidad y la tixotropía dependen en gran medida de la misma<sup>65</sup>, comportándose de una forma viscosa y poco plástica cuando no se alcanza dicha alcalinidad.

La elección de la alcalinidad óptima no es sencilla ya que, aunque una alta concentración conlleva una mejor disolución de los aluminosilicatos<sup>66</sup>, que significa según algunos estudios, un mejor comportamiento mecánico del geopolímero<sup>67</sup>, una concentración demasiado alta está comprobado que estropea la resistencia a largo plazo<sup>60-61</sup>.

La utilización de sodio o potasio no es cuestión baladí ya que dichos elementos no se comportan de la misma forma, según algunos autores, la diferencia de radios atómicos – el del sodio es menor -, hace que tras la solución los oligómeros de silicatos sean más pequeños, aspecto que hace que los geopolímeros de cenizas volantes con NaOH consigan mayor resistencia en el corto plazo que los mismos activados mediante KOH<sup>68</sup>. Otros autores, afirman que el mayor tamaño del radio atómico del potasio, hace que se fomente la generación de oligómeros de mayor<sup>66</sup>, que se unen a grupos Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, produciendo una mayor policondensación. Otro aspecto de gran relevancia, es la diferencia de coste, siendo el KOH el más costoso.

#### ❖ Adición de silicio soluble

La adición de silicatos solubles tiende a mejorar la estructura de los geopolímeros, permitiendo unas mejores propiedades mecánicas<sup>69</sup>. Otros estudios confirman que aumentar la cantidad de silicatos solubles produce una mayor fase de gel geopolimérico, y que este aumento es la razón por la cual se produce un incremento de la resistencia mecánica<sup>69</sup>.

Otros estudios señalan que la adición de silicatos solubles a cenizas volantes<sup>70</sup>, produce que el geopolímero final tenga una estructura amorfa mayor, lo mismo se ha demostrado para los geopolímeros a partir de metacaolín<sup>63</sup>.

No obstante, la variación de las características anteriores no se debe a una modificación del proceso de geopolimerización<sup>71</sup>, sino que responde a la variación de la cinética de las reacciones químicas producidas durante la geopolimerización.

❖ Otras variables debidas al material

La presencia de otros elementos distintos del aluminio y el silicio, como hierro, calcio o magnesio es importante en muchos aluminosilicatos residuales como cenizas volantes o paval.

Dichos elementos son capaces de variar los mecanismos de geopolimerización, con cambios por lo tanto en propiedades físico-químicas del geopolímero final<sup>63</sup>.

Por otra parte, variaciones en propiedades como el pH del precursor del silicato metálico alcalino inicial, producen importantes variaciones en la resistencia a compresión de los geopolímeros con ceniza volante como material sólido principal<sup>65</sup>.

## 2.3 RESIDUOS DE PARTIDA

En este proyecto, intentamos buscar la formación de geopolímeros a partir de residuos que nos aporten el silicio y el aluminio necesario.

Es de vital interés entonces la composición, la pureza y la disponibilidad de éstos, los cuales se pueden encontrar tanto en estado sólido, por ejemplo, las cenizas volantes, o en estado líquido, por ejemplo, el anodizado de aluminio.

Además, es importante su comportamiento no sólo en cuanto a propiedades físico-químicas que aporta al geopolímero si no también su comportamiento ambiental.

### 2.3.1 Cenizas volantes

También conocidas como *Coal Fly Ash*, están definidas por la norma UNE-EN 4500 – 1:2006 + A1:2008, como “un polvo fino con partículas principalmente esféricas, semicristalinas, originadas por la combustión del carbón pulverizado, con o sin materiales de co-combustión, que tiene propiedades puzolánicas y que está compuesta fundamentalmente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .”

#### Clasificación

La norma EN 197-1:2011 define las cenizas volantes, sin embargo, como “residuos sólidos que se obtiene por precipitación electroestática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados con carbón pulverizado”

Además, según la Norma EN 197-1:2011, la ceniza volante se puede dividir en 2 grandes grupos:

- **Silíceas**
- **Calcáreas.**

La primera tiene naturaleza puzolánica mientras que la segunda, además, puede tener propiedades hidráulicas. (EN 197-1:2011)

#### ➤ **Ceniza volante silícea (V)**

Su composición es fundamentalmente dióxido de silicio reactivo  $\text{SiO}_2$  y óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el resto es óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y otros compuestos.

El porcentaje en peso de óxido de calcio reactivo (CaO) debe ser inferior al 10%, mientras que el contenido de óxido de calcio libre determinado según la norma EN-451-1, no debe superar el 1% en masa. Puede superarse este 1% sin pasar del 2,5%, si se cumple que el requisito de expansión (estabilidad de volumen) no sobrepase los 10 mm cuando se ensaye siguiendo las directrices de la norma EN – 196-3, utilizando una mezcla de un

30% de ceniza volante silíceas y un 70% de cemento CEM I, definido por la Norma EN 197-1.

El contenido de dióxido de silicio reactivo SiO<sub>2</sub> no debe ser inferior al 25% en masa. (EN 197-1:2011)

➤ **Ceniza volante calcárea (W)**

Está compuesta principalmente por óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dióxido de silicio reactivo y calcio reactivo CaO, siendo el resto óxido de hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros compuestos.

Para este tipo de ceniza el porcentaje en peso del óxido de calcio reactivo CaO debe ser superior al 10%. En el caso que dicho porcentaje en peso se encuentre entre el 10% y el 15%, el contenido en masa de dióxido de silicio reactivo SiO<sub>2</sub>, no debe ser inferior al 25%.

En cuanto a su resistencia a compresión, si se ensaya según la Norma EN-196-1, y, la ceniza volante calcárea está correctamente molida, con un contenido de CaO superior al 15% en masa, debe tener una resistencia a compresión superior a los 10 MPa a 28 días.

Respecto a la expansión (estabilidad del volumen), ésta no debe superar los 10 mm cuando se ensaya siguiendo las directrices de la Norma EN 196-3, empleando una mezcla de una ceniza volante calcárea (30% en masa) con las características anteriores y un cemento CEM1 de acuerdo a la Norma 197-1.

En cambio, para la American Society for Testing and Materials (ASTM), según su norma ASTM C618, existe una clasificación distinta de cenizas volantes:

- **Clase C**
- **Clase F**

Donde la diferencia principal entre ambas es la suma del porcentaje en peso del dióxido de silicio reactivo, óxido de aluminio y óxido de hierro.

➤ **Clase C**

Las cenizas volantes de este tipo tienen propiedades cementicias y puzolánicas, obtenidas a partir de lignitos, que son carbones cuya evolución es la intermedia entre la turba y la hulla, y, carbones subbituminosos, cuyas propiedades están entre las del lignito y las del carbón bituminoso. En dichas cenizas, el contenido en peso del SiO<sub>2</sub> junto al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debe ser mayor del 50% y un CaO entre el 10% y el 20%, para poder ser utilizadas en hormigones<sup>72</sup>.

➤ **Clase F**

Son cenizas con propiedades puzolánicas obtenidas por la combustión de antracitas y carbones bituminosos, con un contenido en peso del SiO<sub>2</sub> junto al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que debe ser mayor del 70%.

La siguiente tabla, es un resumen de las características de cada clase<sup>73</sup>:

Características	Clase C	Clase F
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 50%	> 70%
CaO	> 10%	< 10%
SO <sub>3</sub>	< 5%	< 5%
Álcalis disponibles como NaO <sub>2</sub>	<1,5%	<1,5%
Pérdida a la incineración (LOI)	<6%	<6%
Humedad	<3%	<3%

Tabla 6 Características CV según clase

### Mineralogía

Las cenizas aparecen tras la combustión del carbón por todas las impurezas que éste contiene, especialmente: arcillas, pizarras y piedras calizas. Estas impurezas que no se queman en la combustión, se funden y cristalizan en forma de esferas. Dichas cristalizaciones representan entre el 60% y el 90% de la ceniza final.

Algunos autores, como explican el profesor P. K. Metha consideran que la forma de clasificar a las cenizas volantes más acertada es mediante su composición mineral cristalina, como expresó en la conferencia: Building Green<sup>71-74</sup>.

Como explica la Norma (EN 197-1:2011), el contenido en óxido de calcio divide las cenizas volantes en 2, las que tienen mayor del 10% de su peso en CAO y las que no. Esto se debe entre otros motivos a que el calcio dicta la reactividad de las cenizas volantes.

En el caso del bajo contenido en calcio (Clase F o Ceniza volante silíceo (V), según clasificación), se suelen distinguir partículas cristalinas constituidas por los siguientes minerales: mullita, magnetita, cuarzo, hematita y otros silicoaluminatos. Este material cristalino es estable, no especialmente reactivo, por lo que reduce la reactividad de las cenizas volantes. Unos contenidos medios<sup>75</sup> se pueden ver en la siguiente tabla:

Cuarzo	Mullita	Hematita	Magnetita	Carbón	Cristal*	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
2,8	6,5	1,6	1,9	1,5	86	2220
* Por diferencias						

Tabla 7 Partículas cristalinas en las CV

Para el grupo de contenido en óxido de calcio superior al 10% en masa (Clase C o Ceniza volante calcárea (W), según clasificación), contienen cristales de silicato de aluminio con alto contenido en calcio, que hacen que estos cristales sean los más reactivos.

### **Estado actual:**

Aunque en la actualidad la opinión pública es consciente de los problemas derivados de la utilización del carbón como fuente energética para la generación de energía eléctrica en las plantas térmicas, la realidad es que en el año 2014 logró una cuota record a nivel global del 30,1%, el más alto desde 1970 y se espera que, en el presente año, 2016, supere al crudo<sup>76</sup>.

La situación descrita puede ser más acusada, pues ese aumento al 30,1% se ha producido cuando China ha aumentado solo su demanda energética total un 4,7%, cuando lo llevaba haciendo al 8,4% desde 2012. Esto significa que la demanda de carbón puede seguir aumentando. Al igual que en China, los Estados Unidos han demandado menor uso del carbón, aunque esto se debe a motivos relacionados con el *shale gas* o el fracking, pero ha aumentado su exportación principalmente a Europa<sup>77</sup>.

Es en esta situación en la cual, la reutilización de las cenizas volantes, se vuelve fundamental, pues, aunque en muchos países, el envío a vertedero ha sido y continúa siendo, la elección más habitual<sup>78</sup>, esto no es efectivo ya que se calcula que cada tonelada de cenizas necesita un espacio similar a 928 kg de residuos domésticos, lo que significa el agotamiento temprano de los vertederos<sup>79</sup>.

Además, el estudio sobre las perspectivas de la evolución mundial en los ámbitos de la energía, la tecnología y la política climática (WETO) prevé una duplicación de la producción de carbón durante el período 2000-2030. El crecimiento se registraría, principalmente, en Asia y África, donde se centrará más de la mitad de la extracción de carbón en 2030.

Es por estos y otros motivos, que la utilización de cenizas volantes en los países industrializados está normalizada, al igual que en otros en vías de desarrollo.

### Cenizas volantes en España:

Las 22 centrales térmicas del país generan un total algo inferior a los 10 millones de toneladas al año de cenizas y escorias, y, esta cantidad disminuye año a año, tanto por motivos económicos como medioambientales. Dicha variación<sup>80</sup> viene descrita en el siguiente gráfico:



Ilustración 5 Cenizas volantes y escorias en España

Las cenizas volantes representan el mayor volumen de los subproductos, un 68%, siendo el resto cenizas de fondo, escorias de caldera y otros. Actualmente, alrededor del 63% de las cenizas volantes son reutilizadas:

- Adición al hormigón (27,8%)
- Materia prima de cementos (25,9%)
- Construcción de carreteras (23,4%)
- Cementos mezclados (11,3%)
- Otros (11,6%)

En la siguiente imagen podemos ver la distribución de las centrales térmicas, con una potencia superior a los 20 MW. Sus localizaciones se deben a 3 aspectos:

- Proximidad de cuencas mineras, como vemos en el norte de España.
- Cerca de la costa, para el abastecimiento.
- Proximidad de centros urbanos.



Ilustración 6 Distribución de centrales térmicas en España

### **Cenizas volantes en la Unión Europea:**

Los datos de 2010<sup>81</sup>, detallan una producción de 31.616 millones de toneladas y una reutilización de 13.785 millones de toneladas para la Europa de los 15.

La reutilización de la ceniza volante<sup>82</sup> para el año 2010, fue superior al 88%, destacando la construcción, la cual utiliza cerca del 43%, la cual los utiliza de la siguiente forma:

- 35,9% adición hormigón
- 14,1% cementos mezclados
- 15,6% materia prima para cementos
- 5,5% bloques de hormigón
- 24,5% construcción de carreteras
- 2,8% rellenos
- 1,6% otros

## Cenizas volantes en los Estados Unidos:

La siguiente tabla muestra toda la ceniza volante generada en los Estados Unidos, y también, la cantidad reutilizada.

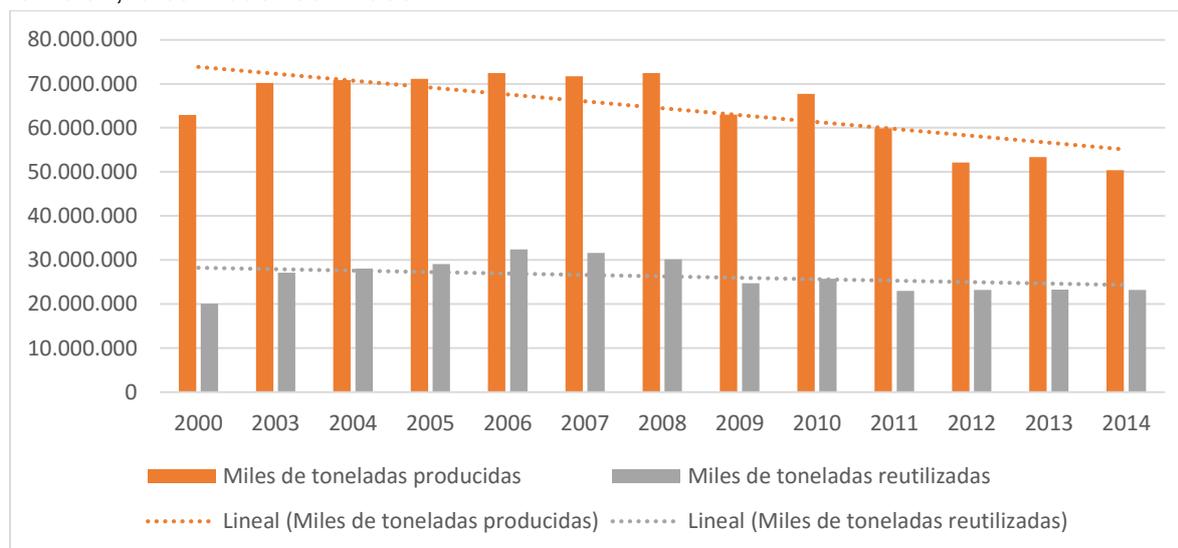


Ilustración 7 Cenizas volantes generadas en los Estados Unidos

Aunque en principio pueda parecer que desde el año 2008, los Estados Unidos contaminan menos debido al menor uso del carbón, esto no es cierto del todo, pues como se explicó antes, ahora están utilizando el fracking, y, el resto de carbón que producen lo venden a Europa.

En el pasado 2014, último año con estadísticas<sup>83</sup>, la ceniza volante se reutilizó en EEUU, principalmente, como:

- 26,02% adición hormigón
- 6,72% cementos mezclados
- 5,5% rellenos estructurales
- 2,7% aplicaciones mineras

Lo que significa el 40,94% de la ceniza volante total, se reutilizó en total un 46%.

Pese a que la reutilización actual de las cenizas volantes está fundamentalmente enfocada hacia los sectores de construcción, según los datos anteriores, hay otras posibles utilidades para las mismas.

Una posibilidad, que aparece de forma ínfima en los Estados Unidos, es la utilización en agricultura, como fertilizante<sup>78</sup>, esto se debe a que las cenizas volantes poseen macronutrientes para los cultivos tales como S, Ca, K y P, aparte de carbonatos, que ayuda a regenerar el suelo, aumentando el pH y mejorando la capacidad de dichos campos de mantener los nutrientes<sup>84</sup>, los campos mejor afectados por estas medidas son los de alfalfa, arroz, algodón, trigo y maíz<sup>84-85</sup>, aunque siempre es necesario considerar el origen de las cenizas, pues estas pueden poseer metales como Ti, Ga, Ge, Al, Fe, V, Zn, Cr, Pb, Cd, Ni y Mg, por ejemplo en el caso de las cenizas volantes de gasificación y

combustión de carbón, que contaminarían de forma grave el terreno, amén de perder la posibilidad de conseguir dichos metales, para su valorización<sup>84</sup>.

Las cenizas volantes también poseen características físicas: porosidad, área superficial, granulometría y componentes como sílice, alúmina y otros óxidos: férrico o cálcico, que permiten su aplicación en las EDAR (estación de depuración de aguas residuales), de forma que se utilicen para retener metales pesados tales como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}_2$  Cr (VI),  $\text{Hg}^{2+}$ , As (III), As (V),  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , además de otros compuestos orgánicos como hidrocarburos, o clorantes entre otros muchos<sup>86</sup>.

### **Futuro del carbón:**

Según World Resources Institute, a finales de 2012 existían proyectos para instalar más de 1000 nuevas centrales térmicas de carbón para la electricidad, con una capacidad total de 1.401.278 MW, estando el 76% de los proyectos entre China e India<sup>87</sup>.

### 2.3.2 Paval

#### **Introducción**

Para entender la problemática del paval, hay que entender que actualmente hay 2 formas de obtener aluminio:

- Mediante la extracción de la bauxita
- Mediante el reciclado, el llamado aluminio secundario.

Las ventajas de la obtención del aluminio reciclado no solo son medioambientales, si no también económicas: prácticamente el 100% del aluminio puede ser reciclado, sin que ello signifique pérdidas de propiedades, además, solo se requiere un 5% de la energía utilizada en la producción de aluminio a partir de la bauxita<sup>88</sup>. Otras características que hacen deseable la industria del aluminio secundario son las menores emisiones a la atmósfera, entre 15 y 17 veces respecto al aluminio primario, o la necesidad reducida de agua, de hasta 35 veces menos.

Estas razones llevan a que la industria del aluminio secundario esté en continuo crecimiento, no obstante, la demanda de aluminio no se puede conseguir solo con la secundaria, siendo todavía la producción primaria la principal<sup>89</sup>.

A partir del reciclado de las escorias salinas el grupo Befesa termina el ciclo de reciclaje del aluminio. Actualmente el grupo es capaz de reciclar 100.000 toneladas de aluminio, con lo que suplen las necesidades de toda España<sup>90</sup>.

El paval es un residuo mineral con alto contenido en  $Al_2O_3$  (alúmina) que se obtiene durante el proceso de reciclado de escorias salinas, las cuales se generan durante el tratamiento de aluminio secundario. Además de las escorias salinas se generan otros residuos tales como<sup>91</sup>:

- Polvos de filtro de molienda
- Polvos de filtro gases de horno
- Espumas

El aspecto del paval es el de un polvo gris claro, que tiende a oscurecerse al captar la humedad del ambiente. Este polvo se consigue mediante la utilización de ciclones y filtros al tratar físicamente, mediante molienda y trituración, y clasificar según granulometría<sup>92</sup>.

Su composición está determinada fundamentalmente, por la composición de las escorias salinas de partida<sup>91</sup>, para las cuales se muestra su composición típica en la siguiente tabla:

Compuesto	Composición (%)
Al metal	6 – 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 – 45
KCl + NaCl	45 – 50
Otros Óxidos	4 -7

*Tabla 8 Composición de escorias salinas*

En general el paval está compuesto por: aluminio metálico, alúmina, cuarzo, óxido de azufre, hierro, magnesio, calcio y sodio.

Debida a la alta concentración de alúmina que posee, actualmente hay diversas investigaciones que buscan posibles aplicaciones, que lo valoricen<sup>93</sup>.

Actualmente, tanto la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) como la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA), consideran al Paval un residuo peligroso (RTP), por su toxicidad, y, porque en contacto con agua tiende a emitir: metano, amoníaco, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno<sup>94</sup>.

Actualmente, tras la nueva directiva europea sobre vertederos (Directiva Europea 2001 COM (97) 105 final, 97/0085 (SYN)), es necesario volver estable e inerte, los subproductos de la industria del aluminio previo paso a su envío a vertederos<sup>93</sup>, siendo la formación de geopolímeros un mecanismo por el cual, el mismo ya se neutraliza<sup>27</sup>.

### **Futuro del paval:**

Dado que la demanda de aluminio secundario aumenta a un ritmo del 5% anual, el doble que el aluminio primario, 2,4%, se espera que el paval, se vuelva habitual, siendo necesario su tratamiento efectivo.

### 2.3.3 Ceniza de cascarilla de arroz

La caracterización de este residuo agroalimentario es fundamental en la actualidad, por diversos motivos siendo el primero la gran cantidad de la que se dispone; según la FAO es el alimento que más se consume, la mitad de la población mundial lo hace de forma diaria. La producción del año pasado fue de 740,2 millones de toneladas, y se estima que en el futuro la demanda supere a la oferta, solo en África dicha demanda crece a un ritmo del 5% anual.

España en particular es el segundo productor europeo con una cantidad de 750.000 toneladas anuales, solo por detrás de Italia, siendo Andalucía, comunidad autónoma donde se realiza este proyecto, la culpable del 40% de dicha cantidad. Es decir, el abastecimiento de esta cascarilla, fundamental en el proyecto está confirmada.

En la actualidad Mentha estima que se producen  $500 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  de cascara al año, lo que significa entre 12 y 16 millones de toneladas de cenizas, las cuales coinciden con los cálculos de Ray Smith<sup>95</sup>.

Actualmente, la medida más corriente es la del uso como combustible de dicha cascarilla, esto se debe a que de media existen datos de la combustión de la cáscara que están alrededor de las 4000 Kcal/Kg, siendo este un poder superior a la mitad del valor de los carbones bituminosos convencionales<sup>95</sup>, quedando por lo tanto una ceniza rica en sílice cuyo uso más habitual es el relleno...

Aunque la composición de ceniza de cascarilla de arroz varíe según el origen del mismo, hay ciertos aspectos generales:

- Alta cantidad de sílice reactiva, superior al 90% por lo general.
- Baja cantidad de alúmina, inferior al 1%.

Podemos comprobar diferentes composiciones<sup>96</sup> en la imagen mostrada a continuación:

Temperaturas / Tiempos	LOI	% Peso									
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
450 °C / 2 horas	3,49	85,88	0,47	0	1,12	0,45	1,24	1,15	4,1	0,34	0,091
850 °C / 2 horas	1,84	87,72	0,4	0	1,43	0,36	1,25	1,11	3,96	0,3	0,091

Tabla 9 Composiciones típicas de la cascarilla de arroz

Parece pues razonable pensar que la ceniza de cascarilla de arroz pueda ser una fuente muy interesante de sílice y que mediante ataque alcalino de la misma se pueda obtener una solución activadora que ayude a la formación de geopolímeros. Como se puede observar también en la tabla anterior a mayor temperatura, menos inquemados se encuentran en la ceniza, con las implicaciones que esto conlleva.

En la actualidad algunos estudios han demostrada la eficacia de la ceniza de cascarilla de arroz como materia prima para la obtención de materiales resistentes,

En dichos estudios (Dra. Luxan) los materiales empleados fueron:

- Ceniza de cascarilla de arroz: con una granulometría de 4500  $\text{cm}^2/\text{g}$ .
- Cal apagada con una riqueza en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  superior al 90%, y contenido en dióxido de carbono inferior al 7%.
- La arena del amasado es la indicada según la resistencia a compresión 75 (RC-75).
- Agua de amasado: que, partiendo del valor estándar de 0,5, se debe aumentar, según el material, hasta conseguir una buena compactación.

Siendo una de las operaciones más influyentes, la molienda de la ceniza.

En la siguiente tabla se indican las resistencias obtenidas mediante probetas del material, para una relación S/L de 1,51:

- Resistencia a flexo-tracción: 0,68 MPa
- Resistencia a compresión: 6,96 MPa

# **CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL. MATERIALES Y MÉTODOS**

### 3.1 MATERIALES DE PARTIDA

En este proyecto partimos de tres materiales principales, ceniza volante de la central térmica de Los Barrios, paval y ceniza de cascarilla de arroz. Las dos primeras aportarán la parte sólida en la generación de los geopolímeros, siendo la cascarilla de arroz utilizada para obtener la solución activadora.

#### 3.1.1 Ceniza Volante de Los Barrios (CV)

La ceniza utilizada procede de la central térmica de Los Barrios (Cádiz, España). Esta ceniza volante proviene de la combustión de carbón y tiene bajo contenido en calcio (ASTM clase F).



Ilustración 8 Ceniza Volante de Los Barrios

Su composición química (componentes mayoritarios) ha sido determinada mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica, tras ataque y disolución de la misma siendo esta:

		Ceniza Volante los Barrios (% Peso)						
Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
0,05	3,32	5,86	3,94	1,84	63,9	21,5	0,68	1,67

Tabla 10 Composición de la ceniza volante de Los Barrios

Además, la CV presenta un 72,3% de fase vítrea, así como una densidad específica de 1,93 g/cm<sup>3</sup>.

Los elementos traza fueron medidos mediante espectroscopia de emisión atómica usando un plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) mostrándose los resultados en la siguiente tabla:

Concentración (mg/kg)														
As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
24	17	136	47	33	167	102	97	1287	3	6	0,08	6	19	248

Tabla 11 Elementos traza de la ceniza volante Los Barrios

La mineralogía de la ceniza volante Los Barrios ha sido obtenida mediante análisis por difracción de rayos X, que fue realizado por el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera (CSIC). Los resultados están representados en la siguiente tabla:

Mineralogía (% peso)									
Fase Amorfa	Cuarzo	Mullita	Hematita + Magnetita	Anhidrita	Gehlenita	Plagioclasa	Microlina	Ilita	Sulfuros
63	10	20	3	2	< 0,5	0	2	< 0,5	< 0,5

Tabla 12 Mineralogía de la ceniza volante Los Barrios

### 3.1.2 Paval

El paval utilizado ha sido suministrado por la planta Befesa Aluminio (Valladolid, España)



Su composición química ha sido determinada también tras disgregación mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica, siendo esta:

		Paval (% Peso)						
Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
4,58	8,62	2,45	3,06	5,87	11,4	75,9	1,61	0,88

Tabla 13 Composición del Paval

El paval carece de fase vítrea y posee una densidad específica de 2,51 g/cm<sup>3</sup>.

Los elementos traza fueron medidos mediante espectroscopia de emisión atómica usando un plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), mostrándose los resultados en la siguiente tabla:

Concentración (mg/kg)														
As	Mo	Zn	Pb	Co	Cr	Ni	Cu	Ba	Cd	Sn	Hg	Sb	Se	V
15,8	74	2056	322	18	802	320	3550	2794	<2	62	<1	15,3	562	160

Tabla 14 Elementos traza del paval

Como se observa en la tabla, el paval tiene un contenido especialmente elevado de aluminio, necesario para la formación de geopolímeros. Sin embargo, carece de un alto contenido de sílice, por lo cual, para obtener geopolímeros a partir del mismo habrá que aportarle un material rico en sílice.

Durante la realización del presente proyecto, en los ensayos previos realizados, se concluyó que la granulometría del paval no era la óptima, ya que era un material demasiado grueso, por lo que se tomó la decisión de proceder a su molido.

### **Molienda del paval**

Para la molienda se utilizó un molino de bolas: “RMU di Luigi Giazzi”



*Ilustración 9 Molino de bolas*

La molienda ha consistido en introducir el paval junto a las bolas de acero en el siguiente recipiente de cerámica:



*Ilustración 10 Comienzo de la molienda de Paval*

El paval se ha introducido previamente en un horno a 60 °C durante 24 horas, al observarse en los primeros ensayos que la humedad del paval hace que, tras la molienda, éste se quede pegado a las bolas y a la superficie del recipiente, llegando a perderse hasta un 20% de la masa del producto.

Las mejores condiciones de molido se obtuvieron para:

- Material: 0,5 Kg de paval
- Bolas de molienda: 3244 gramos
- Duración: 1 hora

Una vez terminada la molienda, se procede a recoger al paval, utilizándose para ello una brocha pues el material sometido al tratamiento térmico se sigue pegando al equipo, aunque en menor medida, como vemos en las siguientes imágenes:



*Ilustración 11 Finalización de la molienda, limpieza del equipo*

En la siguiente tabla aparece la distribución granulométrica antes y después de la molienda:

Tamaño de partícula $\mu\text{m}$	> 80	80 - 44	44 - 62	> 44
Paval bruto (% Peso)	99,02	0,38	0,50	0,10
Paval molido (% Peso)	18,92	5,20	36,58	39,30

*Tabla 15 Granulometría del Paval*

### **Pretratamiento Paval: Impregnación con NaOH**

Es sabido que el Paval contiene una elevada cantidad de aluminio, en una buena proporción en forma de Al elemental. Durante la geopolimerización, este Al genera hidrógeno gaseoso que es el responsable de la producción de poros en el material. El resultado de este fenómeno, es que el material obtenido tiene unas propiedades mecánicas, resistencia, muy poco desarrolladas.

Para solventar este problema, se metió el paval en un pretratamiento consistente en la impregnación del mismo con NaOH el día anterior a la fabricación del geopolímero.

El objeto de este tratamiento ha sido intentar que el aluminio del paval reaccionara, expulsando los gases, para después generar el geopolímero sin dificultad al día siguiente.

- Material 1: 100 gramos de paval
- Material 2: Solución de ataque NaOH 2,5M 1/5 24H
- Relación S/L: 100/8

Condiciones:

- 24 horas

Sobre una bandeja, se esparce el paval y se añade la solución de ataque, mezclándolo para que todo el paval esté en contacto con la solución, como vemos en la siguiente imagen:



*Ilustración 12 Impregnación del Paval con NaOH*

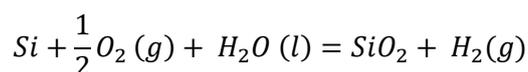
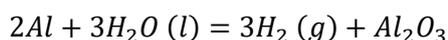
Se pone la bandeja bajo la campana, para prevenir la emisión de gases.

### Pretratamiento paval: Hidrólisis

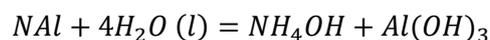
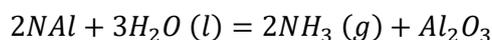
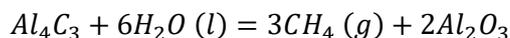
Ante el escaso éxito obtenido con el tratamiento de impregnación con NaOH, se decidió llevar a cabo otro pretratamiento mediante lavado con agua, según las indicaciones de Félix A. López, Mari-Carmen Pena y Aurora López<sup>94</sup>. Además de la liberación de gases este tratamiento debe eliminar otros componentes solubles en agua del Paval que podrían ser un inconveniente para la obtención de geopolímeros con buenas propiedades mecánicas.

Las reacciones químicas provocadas por la hidrólisis son las siguientes:

- Oxidación del aluminio y la sílice



- Oxidación del carburo de aluminio, nitruro y sulfuro



Materias primas:

- 100 gramos de paval
- 1 litro de agua

Equipo:

- 2 matraces erlenmeyer
- Placa calefactora con agitación magnética.

Condiciones:

- 72 horas
- Temperatura ambiente
- Agitación: la suficiente, sin llegar a producir salpicaduras o un vórtice que llegue al fondo del matraz.

Se procede añadiendo en cada matraz 50 gramos de paval y 500 mililitros de agua destilada junto a un imán.

Se pone el matraz sobre la placa calefactora, que se necesita para la agitación, como vemos en la imagen, y se deja a temperatura ambiente. El conjunto se dispone bajo la campana extractora, para prevenir la emisión de gases.



*Ilustración 13 Hidrólisis Paval - Erlenmeyer*

*Los procesos de filtrado se explican de forma detallada en los ataques a la ceniza de cascarilla de arroz.*

Tras el fin de semana se pasó a filtrar mediante un filtro Buchner de porcelana y sobre el que se dispone papel, como se ve en la siguiente imagen:



*Ilustración 14 Filtrado del pretratamiento*

No se hizo un filtrado más afinado, pues lo que se necesitaba era el sólido, sin importar que el líquido final no quedara completamente transparente. Por otra parte, tras la hidrólisis y filtrado se guarda el líquido resultante para un posible posterior análisis, líquido que presenta un color ligeramente grisáceo, como se puede apreciar en la imagen:



*Ilustración 15 Líquido resultante tras filtrado*

En total se recuperaron tras el filtrado unos 85 gramos de los 100 utilizados.

Al día siguiente del filtrado se procedió a producir el geopolímero con paval lavado, sin embargo, hubo de romperse la masa sólida que se había formado de paval, mediante un mortero de ágata.



*Ilustración 168 Masa filtrada del pretratamiento*



*Ilustración 17 Masa solidificada del pretratamiento*



*Ilustración 17 Mortero de ágata*

### 3.1.3 Ceniza de Cascarilla de Arroz

La ceniza de cascarilla de arroz o RHA (por sus siglas en inglés, Rice Husk Ash) utilizada procede de la fábrica de Arroces Hervás S.A. (Sevilla, España), y tiene la siguiente composición:

		<b>Ceniza de Cascarilla de Arroz (% Peso)</b>						
Humedad 105 °C	LOI 750 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
2,5	13,9	0	0,9	0,6	67,2	<0,3	0,5	0,9

Tabla 16 Composición de la ceniza de cascarilla de arroz

Dicha ceniza tiene, como se observa en la tabla, una alta concentración de sílice, la cual es fundamental en la formación de los geopolímeros. Como puede observarse, esta ceniza tiene además una gran cantidad de inquemados, que pueden afectar a la geopolimerización y son responsables del tono oscuro de la ceniza.



Ilustración 18 Ceniza de cascarilla de arroz

La distribución granulométrica de la ceniza se muestra a continuación:

Tamaño de partícula µm	> 1250	1250 - 320	320 - 250	250 - 50	< 50
% Peso	0,62	46,76	25,23	25,81	0,62

Tabla 17 Granulometría de la ceniza de cascarilla de arroz

### 3.2 SOLUCIÓN ACTIVADORA

La principal solución activadora utilizada para la preparación de los geopolímeros se consigue a partir de la ceniza de cascarilla de arroz, la cual es sometida a un ataque mediante NaOH de distintas molaridades. Además, en algunos casos a dicha solución se le añadirá silicato sódico. Aparte, hay que mencionar que también se utilizaron soluciones activadoras de NaOH.

#### 3.2.1 Tipos de ataques

Antes de comenzar, se debe comentar que los primeros ataques a la ceniza de cascarilla de arroz se llevaron a cabo en el curso de un proyecto previo.

En dicho proyecto se experimentaron los mejores ataques para la generación de solución activadora, además proporcionó los datos relativos a los ataques y las características de las soluciones resultantes,

Posteriormente, se reprodujeron en este proyecto dichos ataques, para conseguir un volumen suficiente de solución activadora.

Los parámetros estudiados en los diferentes ataques fueron: solución alcalina de ataque, relación sólido/líquido, temperatura, tiempo, agitación y equipo. Se usaron las siguientes variables:

- Solución alcalina de ataque: NaOH 2,5M, NaOH 5M, NaOH 10M.
- Relación S/L: 1/5.
- Temperatura: 100 °C, 150 °C.
- Tiempo de ataque: 2 horas, 24 horas.
- Agitación: la suficiente, sin llegar a producir salpicaduras o un vórtice que llegue al fondo del matraz.

Del proyecto antes mencionado se eligieron 2 ataques, realizados en Erlenmeyer con sistema de refrigeración, que dieron buenos resultados:

Solución	Concentración	S/L	Duración
NaOH	2,5 M	1/5	24 Horas
NaOH	5 M	1/5	24 Horas

Tabla 18 Soluciones elegidas

*\*Se utilizó además una vez un ataque 10M con las características anteriores.*

Además, se realizó otro ataque mediante bomba Parr con las características siguientes:

Solución	Concentración	S/L	Duración
NaOH	5 M	1/5	2 Horas

Tabla 19 Solución bomba Parr

### 3.2.2 Metodología de los ataques

Como se comentó anteriormente, se realizaron 4 ataques para este proyecto, que pueden ser divididos en 2 grupos:

- NaOH 2,5M 1/5 24H, NaOH 5M 1/5 24H y NaOH 10M 1/5 24H
- NaOH 5M 1/5 2H

El procedimiento de actuación ha sido el siguiente:

#### **NaOH 2,5M 1/5 24H, NaOH 5M 1/5 24H y NaOH 10M 1/5 24H**

Materias primas:

- Ceniza de cascarilla de arroz
- NaOH 2,5

Equipo:

- Erlenmeyer
- Refrigerante + Serpentín
- Placa calefactora con reflujo (+imán)



*Ilustración 19 Ataque ceniza de cascarilla de arroz*

Material adicional:

- Silicona

Una vez preparado el equipo, se vierten 400 ml de la solución de ataque de NaOH, en el erlenmeyer, así como 80 gramos de la ceniza de cascarilla de arroz. Además, se introduce un imán para la agitación.

El matraz se ubica sobre una placa calefactora y se conecta el erlenmeyer a un equipo de reflujo, serpentín y refrigerante, para condensar y así evitar las pérdidas por evaporación. Se pueden poner hasta 4 ataques a la vez, con los sistemas erlenmeyer-refrigerante en serie. Para mejorar el ajuste entre el erlenmeyer y el serpentín se utiliza silicona.

Se calienta la mezcla hasta que empiece a hervir y se mantiene a temperatura y agitación constante durante 24 horas.

Una vez terminado el calentamiento, se separa el serpentín y el erlenmeyer y se espera a que baje de temperatura, hasta que sea manejable. Cuando la temperatura sea la adecuada se pasa a filtrar, ya que en caliente filtra mejor y a mayor velocidad.

## NaOH 5M 1/5 2H

Este ataque se realizó con el reactor o bomba Parr con el cual nos permitía realizar 2 ataques diarios de forma efectiva.

Materias primas:

- Ceniza de cascarilla de arroz
- NaOH 5

Equipo:

- Reactor
- Horno

Una vez introducidas las materias primas en el interior de teflón (blanco), se cierra y se introduce en la armadura de metal, la cual se cierra y asegura mediante tornillos, y, se introduce en el horno, a 150 °C.

Pasadas las 2 horas, se saca del horno y se espera de 2 a 3 horas a que se enfríe para verterlo en una probeta de 1 litro donde se acumularon todos los ataques. Este tiempo de espera debe ser respetado pues el equipo se encuentra a presión durante el ataque. Cuando se abre el dispositivo para sacar la solución resultante, esto debe hacerse lentamente, a fin de permitir bajar la presión interior.



*Ilustración 21 Reactor o bomba Parr*



*Ilustración 20 Horno*

En la siguiente imagen podemos ver las soluciones obtenidas, que se vierten en la probeta de 1 litro como se comentó anteriormente, en dicha probeta se podía apreciar la presencia de distintas fases tras la decantación de la ceniza, que tardaba un día en completarse.



Ilustración 22 Probeta de ataques

Tras 24 horas



Ilustración 23 Fases en la probeta tras decantación de ceniza

Fueron necesarios varios ataques, hasta que se pudo obtener unos 800 ml de solución activadora.

Tras la realización de los últimos ataques, se observó que se estaba produciendo la aparición de un producto cristalino (costra de sílice) dentro de la probeta, completamente diferente al resto de ceniza inatacada. Esto hacía que la decantación dejara de ser efectiva, generándose 2 fases sólidas claramente diferentes, como se puede apreciar en la imagen:



Costra de sílice

Ilustración 24 Costra de sílice

Para poder filtrar la solución resultante fue necesario disolver el sólido cristalino (costra) colocando el recipiente en un baño maría a 40 °C y manteniéndolo en el mismo durante 1 hora.



*Ilustración 25 Baño maría*

### 3.2.3 Filtración

Tras la realización de los ataques, se pasó a filtrar la solución resultante, a fin de conseguir una solución libre de ceniza de cascarilla de arroz.

El filtrado consta de 2 etapas principales:

- Filtrado en filtro Buchner con papel de filtro
- Filtrado mediante filtro de membrana de 0,45 micras.

El equipo consta de:

- Filtros
- Filtros de 0,45 micras y filtro GFC (fibra de vidrio)
- Bomba de vacío
- Filtro de Buchner

El filtrado es un proceso mecánico por el cual primero eliminamos las mayores partículas que contiene la solución para después quitar las más finas.

Se comienza cortando un papel de un tamaño superior a la superficie filtrante del filtro de porcelana (Buchner), se introduce dicho papel en el Buchner y se vierte la solución sobre el papel.

Con ayuda de la bomba de vacío, se filtra una primera vez el líquido como se puede apreciar en la figura. Es necesario remarcar, que el vacío debe ser óptimo, pues si no el líquido filtra a una velocidad muy baja. Para conseguir un buen vacío, el papel debe estar pegado a las paredes del filtro y las gomas que unen el filtro y el erlenmeyer deben estar bien ajustadas.



*Ilustración 26 Filtración mediante filtro Buchner (1)*

Una vez completado dicho filtrado se pasa a filtrar por un papel más fino. Se comenzó los filtrados utilizando papel de 0,45 micras, para los filtrados de la bomba Parr, sin embargo, luego se pasó a utilizar el filtro GFC para los otros ataques pues producía un filtrado igualmente eficaz pero más rápido.



*Ilustración 27 Filtración mediante filtro Buchner (2)*



*Ilustración 28 Equipo de filtrado*

### 3.2.4 Mezclas

Como se verá en la parte experimental, las soluciones activadoras obtenidas a partir de la ceniza de cascarilla de arroz no se aplicaron directamente en muchos casos, si no que se mezclaron con otras soluciones según necesidad. Las soluciones añadidas más relevantes fueron:

- NaSil
- NaOH 2,5M
- NaOH 5M
- NaOH 8M

Las soluciones de NaOH anteriores fueron preparadas en el laboratorio y el NaSil se utilizó directamente.

Todas las soluciones activadoras con más de un componente tienen una relación 1:1 en volumen. Siendo las soluciones activadoras las siguientes:

<b>Solución activadora</b>	<b>Densidad (g/ml)</b>
NaOH 8M + NaSil	1,372
Solución ataque NaOH 10M 1/5 24H	1,24
Solución ataque NaOH 5M 1/5 24H	1,22
Solución ataque NaOH 5M 1/5 2H	1,18
Solución ataque NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 2,5M	1,08
Solución ataque NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 5M	1,12
Solución ataque NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 8M	1,14
Solución ataque NaOH 2,5M 1/5 24H	1,13
Solución ataque NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil	1,26

*Ilustración 29 Densidades de las soluciones utilizadas*

### 3.3 ENSAYOS PREVIOS

Antes de la preparación de los geopolímeros a mayor escala, se llevó a cabo una serie de ensayos previos que dieron información fundamental para decidir qué composiciones se iban a utilizar para producir los geopolímeros. Se partió de 3 sólidos:

- I. Ceniza Volante de Los Barrios
- II. Paval
- III. Mezclas de Ceniza Volante Los Barrios y Paval

Estos se trataron a su vez con diferentes soluciones para ver cómo se comportaban y cuáles eran las óptimas.

*Para entender el procedimiento seguido, se muestran las anotaciones del cuaderno de laboratorio correspondiente al siguiente ensayo:*

#### **Paval Molido + Solución: NaOH 5M + NaSil (1:1) + Silicato Sódico**

<b>Paval Molido (g)</b>	<b>NaSil + NaOH 5M (1:1) (ml)</b>	<b>NaSil puro 1L=1.35 kg (ml)</b>	<i>Nota</i>
50	4.5		1
50	7.5	0	

*Tabla 20 Ensayo previo ejemplo*

En esta tabla mostramos la composición y junto a ella aparecerán anotaciones relevantes, la relación sólido/líquido y las conclusiones de la prueba

### 3.4 GEOPOLÍMEROS

Tras la realización de los ensayos previos se dio paso a la generación de geopolímeros. Estos se han agrupado en 2 grandes grupos, según el sólido aportado:

- Geopolímeros de Ceniza Volante de Los Barrios
- Geopolímeros Ceniza Volante de Los Barrios – Paval

A continuación, se explicará cómo se han producido los geopolímeros en general:

1 – Se pesa una cantidad determinada de sólido:

2 – Se introduce el sólido en la amasadora junto a la solución activadora y mezclamos regulando la velocidad de la amasadora, en el caso de los ensayos previo se ha realizado la mezcla manualmente.

3 – Se continúa añadiendo sólido y solución activadora hasta conseguir una pasta con las características adecuadas, para ello el geopolímero debe tener buena manejabilidad y ser tixotrópico (esta característica se detallará más abajo). Además, la pasta geopolimérica tiene un brillo especial, como se puede observar.

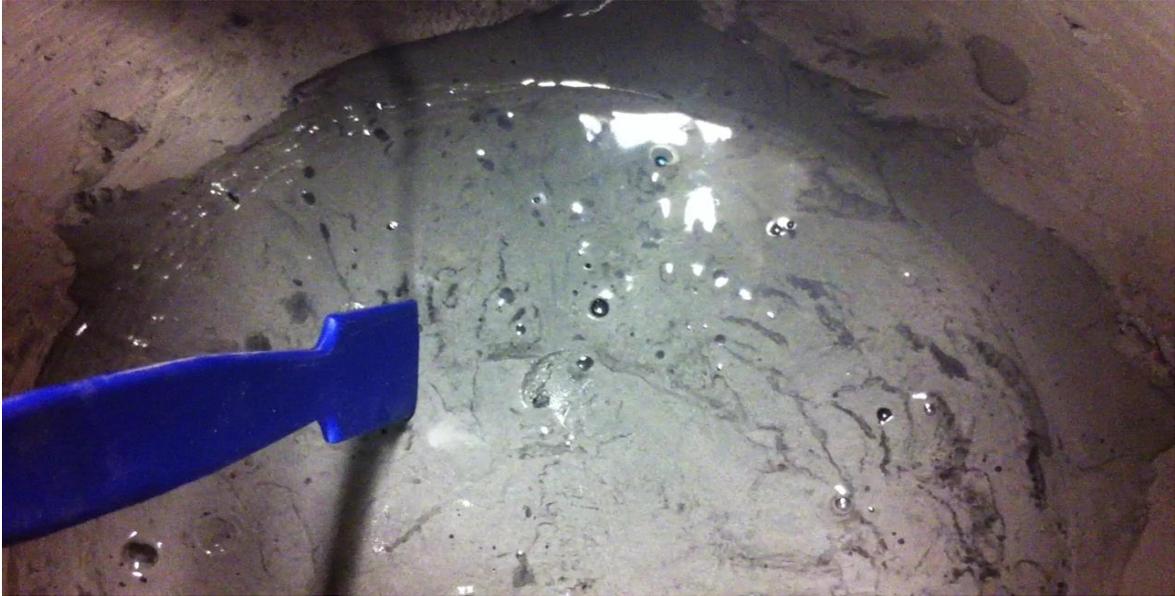


*Ilustración 31 Sólido*



*Ilustración 30 Mezcla sólido - solución activadora en amasadora*

Para visualizar el cambio de sólido a fluido, ligado a la propiedad tixotrópica de los geopolímeros, en las siguientes imágenes se observa como una cuchara de plástico se pone sobre el geopolímero y este no cambia su forma. En la segunda fotografía la cuchara penetra por sí sola en el geopolímero, al estar éste sometido a vibración.



*Ilustración 32 Tixotropía (1)*



*Ilustración 33 Tixotropía (2)*

4 – Una vez obtenida la pasta geopolimérica adecuada se introduce en moldes y estos se meten en el horno. La pasta se introduce en el molde mientras se vibran las probetas, con el fin de que el geopolímero rellene toda la probeta y se evite en lo posible la formación de burbujas.

5 – Cuando todos los moldes se han rellenado, estos se meten en un horno a 60 °C durante 24 horas para su curado.

Tras las 24 horas se sacan del horno y se desmoldan, resultando probetas como las que se muestran en la imagen:



Ilustración 34 Probetas

Por otra parte, en el caso de que el sólido utilizado fuera una mezcla, con la siguiente composición, por ejemplo:

- Ceniza Volante 20 %
- Paval 80 %

Lo que se hace es mezclar previamente los sólidos en la amasadora, preferiblemente, y, cuando la mezcla es homogénea y se comienza el proceso anterior.

En cuanto al registro de datos se detalla directamente la composición final, tal como se indica en la siguiente tabla:

<b>Ceniza Volante los Barrios (g)</b>	<b>Cascarilla: NaOH 10M 1/5 24H (ml)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>
175	100	35

Ilustración 35 Ensayo definitivo ejemplo

**Los geopolímeros estudiados se han agrupado en los siguientes 5 grupos:**

- Ceniza Volante Los Barrios + Solución Comercial
- Ceniza Volante Los Barrios + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 5M y 10M
- Ceniza Volante Los Barrios + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 2,5M + NaOH
- Ceniza Volante Los Barrios + Paval + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 2,5M
- Ceniza Volante Los Barrios + Paval + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 2,5M + NaSi

### 3.5 ENSAYOS GENERALES. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Tras obtener los geopolímeros, los sólidos se curaron a temperatura ambiente, durante un periodo de 14 o 28 días tras lo cual a las probetas se sometieron a diferentes pruebas para medir las siguientes propiedades

- Densidad aparente
- Ensayo de resistencia a compresión
- Ensayo de dureza
- Ensayo de porosidad mediante intrusión de mercurio

Para cada una de estas pruebas se utilizaron de 3 a 5 probetas, cuyas dimensiones y propiedades fueron determinadas previamente siguiendo la siguiente metodología:

Equipo:

- Pie de rey
- Balanza
- Papel de lija
- Sierra de metal



Ilustración 36 Pie de rey



Ilustración 37 Papel de lija

1 – Se lijó cada una de las probetas hasta obtener probetas con superficies: lisas y paralelas. Si alguna de las probetas lo necesitaba se cortó. FOTO

2 – Se midió radio y altura de cada una de las probetas, tomándose 3 medidas y utilizándose el valor medio.

3 – Se pesaron las probetas.

A continuación, se realizaron dichos ensayos.

### 3.5.1 Densidad aparente

La densidad aparente es una propiedad fundamental, pues su valor influye directamente sobre todas las demás: resistencia a compresión, dureza y porosidad.

Una vez clasificadas las probetas se procedió a medir su densidad aparente, por medio de la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{M}{V}$$

M: Masa de la probeta (kg)

V: Volumen de la probeta (m<sup>3</sup>)

$\rho$ : Densidad aparente (kg/m<sup>3</sup>)

Se determinó la densidad aparente media a 14 y 28 días.

### 3.5.2 Ensayo de resistencia a compresión

El ensayo de resistencia a compresión se realizó en una máquina modelo TO317EDG marca Tinius Olsen, capaz de llegar a una compresión máxima de 2500 kN. Dicha máquina está compuesta por tres elementos: una carga de alta resistencia, una bomba hidráulica y un visualizador controlador del sistema. La velocidad de carga se controla manualmente por la palanca de control de velocidad, donde el control de la velocidad gruesa se consigue moviendo la palanca de delante hacia atrás. Por otro lado, el control de la velocidad fina se logra girando la manija en la parte superior de la palanca.



Ilustración 38 Máquina modelo TO317EDG

La resistencia a compresión se ha medido, en la medida que ha sido posible, según el procedimiento indicado en la norma ASTM E 761-86. Esta norma establece que la resistencia a compresión se determinará mediante la aplicación de una fuerza de compresión normal a la superficie de la muestra, midiendo la tensión aplicada al 0% de deformación, o cuando ocurra la rotura del material, si esta tiene lugar antes de alcanzar dicha deformación.

El proceso que se sigue es el siguiente:

- 1) Encender la máquina (el botón está por detrás)
- 2) Girar la rosca de forma que esté en el caso opuesto a “descargar carga”
- 3) Presionar botón verde (la máquina hará un sonido tras hacerlo)
- 4) Meter la probeta, cambiando previamente los discos según el tamaño de la misma
- 5) Pulsar el botón Run
- 6) Si la máquina no se para tras romper la probeta, presionar el botón Stop. Apuntar el valor de la carga pico “Peak Load” señalada.
- 7) Para poder obtener la carga, girar la rosca hacia “descargar carga”
- 8) Presionar Reset si se desea volver a hacer otra prueba y volver a girar la rosca.



*Ilustración 39 Válvula carga y descarga*

Tras terminar de usar la máquina, aparte de apagarla no hay que olvidar girar la rosca hasta descargar la carga.

A continuación, para medir la resistencia a compresión se ha de utilizar la siguiente fórmula:

$$Rm = \frac{F}{S}$$

F: Fuerza pico (N)

S: Superficie (m<sup>2</sup>)

Rm: Resistencia máxima a compresión (Pa)

Dado que el valor en pascales es muy alto, se expresa en mega pascales (MPa)

### 3.5.3 Ensayo de dureza

Para el ensayo de dureza se utilizó un durómetro, siguiendo la norma ISO 868 /7619.



*Ilustración 40 Durómetro*

Se tomaron 3 medidas equidistantes para cada probeta en:

- Caras superior e inferior
- Según el eje de la misma.

Para tomar las medidas, previamente quitamos el seguro, a continuación, se coge el durómetro y se aprieta la aguja, previamente quitamos el seguro, contra el material cuya dureza queremos conocer.

A partir de las medidas, se obtuvo la dureza media de cada probeta.

### 3.5.4 Ensayo de porosidad mediante intrusión de mercurio

Para calcular la porosimetría de las probetas se ha utilizado la máquina AUTOPORE IV 9500.



*Ilustración 41 Máquina Autopore IV 9500*

Antes de describir el procedimiento hay que resaltar algunos aspectos:

- Por estar trabajando con mercurio, hay que extremar la precaución. Se debe utilizar siempre guantes, y cuando llegue el momento del vaciado del penetrómetro se debe hacer en la campana.
- Debe encenderse el equipo un par de horas antes de su utilización.
- Elección del penetrómetro: Hay 2 criterios para elegir el penetrómetro:
  - Naturaleza de la muestra: polvo o sólido grueso. El diseño del penetrómetro es diferente para cada tipo.
  - La cantidad de muestra a analizar. Lo ideal es que la muestra ocupe casi todo el penetrómetro para aumentar la sensibilidad. Si se dispone de poca muestra hay que elegir un penetrómetro de menor volumen. Una excepción son los materiales con elevada porosidad que pueden llegar a consumir todo el volumen de Hg del vástago (stem). Si se diera este caso habría que reducir la cantidad de muestra a analizar para que el vástago quede al finalizar el ensayo entre el 20 y el 95%.

## 1. Preparación de la muestra:

- Serán necesarios para la preparación de la muestra: el penetrómetro que se quiera utilizar limpio y seco (se utiliza aquél que sea adecuado para cada tipo de muestra), la tapa, la rosca de plástico, los 2 tubos de pasta (sellante para la tapa y antifricción para el tubo metalizado) y la muestra. Para asegurar la sequedad del material de trabajo, el penetrómetro se deja siempre en un horno a 60 °C, si fuera necesario un secado rápido se aplica acetona tras el limpiado.
- Se pesa y anota la cantidad necesaria de muestra y se introduce en el penetrómetro.
- Se extiende una pequeña cantidad de grasa (pasta sellante) por el borde superior del penetrómetro, teniendo precaución de que no entre hacia el interior. Se acopla la tapa metálica y se mueve para extender la grasa. Se roscan la tapa y la pieza de plástico y se aprieta levemente con la llave inglesa.



*Ilustración 42 Aplicación de las pastas*

- Se extiende con mucha precaución la pasta antifricción por la superficie del vástago metálico del penetrómetro. No se debe extender mucha cantidad, sólo es necesario conseguir una capa fina sobre la parte metálica.
- Se pesa todo el conjunto, para lo que es necesario el pie de plástico y se anota el peso.

Peso muestra	Peso del conjunto	Peso del penetrómetro*

\*Este valor se obtiene por diferencia de los dos anteriores y contiene el peso de las 2 pastas (sellante y antifricción).

## 2. Procedimiento previo al análisis de baja presión:

- Se desenrosca uno de los puertos de baja presión, se retira la cubierta metálica y posteriormente se retira la barra metálica que hay en su interior.



*Ilustración 43 Introducción penetrómetro*

- Se coloca al penetrómetro el cilindro de plástico que hace de tope.
- Se introduce el vástago en el puerto y se rosca dicho puerto sin apretar en exceso. Para comprobar si el penetrómetro está bien colocado, se tira levemente para comprobar que éste no se sale.
- Se coloca la cubierta metálica.
- Se abre el programa “autopore IV 9500” y se sigue la ruta File/open/sample information/Ok
- Se crea un archivo nuevo (por defecto se pone un nombre automáticamente) y posteriormente, en la siguiente pantalla (pestaña de sample information), se puede cambiar el nombre de la muestra y se añade el nombre del operador correspondiente. También, en esta pestaña se debe introducir el peso de la muestra.
- En la siguiente pestaña (Analysis Condition) podemos introducir las condiciones de operación, insertando los valores de presión a los que queremos que el equipo mida, en la tabla de presiones que se encuentra en la ventana de “pressure” de esta pestaña. La tabla de presiones debe tener una progresión geométrica. Aquí también se puede determinar el valor de “filling pressure” (recomendable que sea entre 0,5 y 2 psi para evitar contabilizar el volumen intersticial). En “Replace” podemos elegir el método de análisis que queramos realizar. En el equipo hay por defecto unos métodos que se han insertado para distintos tipos de muestra. En todo caso, cada tipo de muestra necesitará unos valores distintos. A su vez en esta pestaña, introduciremos el valor de densidad del mercurio a la temperatura ambiente en la pestaña de “Mercury”. Por último, también en esta pantalla de “Analysis Condition”, podemos determinar el tiempo de equilibrado (recomendable 10 segundos) y el volumen máximo de intrusión (recomendable 0,025  $\mu\text{L}$ ), tanto en low como en high pressure.
- En la siguiente pestaña (Penetrometer properties), en “Replace” elegimos el tipo de penetrómetro que estamos usando para la medida (debe estar previamente calibrado) y en “weight” introducimos el peso del penetrómetro vacío calculado previamente. También se introduce el método de corrección, que es el que tiene en cuenta el calibrado del penetrómetro.

- En la última pestaña de esta pantalla (Report options), en "Replace" podemos elegir el método que queramos para el report.
- Pulsar SAVE.
- Pulsar CLOSE.

### 3. Medida a baja presión

- Pestaña de UNIT1 y seguir la ruta: Low pressure analysis; indicar puerto de baja presión en el que se ha introducido el penetrómetro con la muestra; pulsar START. Al finalizar aparece el Report.

### 4. Procedimiento previo al análisis de alta presión:

- Sacar el penetrómetro del puerto de análisis de baja presión con el vástago hacia arriba. Hacerlo con cuidado puesto que se ha llenado de Hg tanto la cápsula como el vástago del penetrómetro. Previamente hay que desenroscar el puerto para poder sacarlo y después meter la varilla metálica antes de volver a roscar.
- Pesarlo todo, con cuidado de no volcarlo, con ayuda del pie de plástico. Anotar el peso. Introducir el dato en assembly weight.

Nota: Intrusión negativa y extrusión positiva: esto es debido a que el penetrómetro se calienta durante la medida debido al incremento de presión. Para evitar este fenómeno es necesario aumentar el tiempo de equilibrio entre medidas para disminuir dicho incremento. Otra posibilidad es que sea necesaria la aplicación de "blank correction".

- Abrir el puerto de medida de alta presión. Subirlo hasta el tope e introducir el vástago del penetrómetro (con el cabezal hacia abajo) en dicho puerto. No introducir el vástago hasta hacer tope, dejarlo 3-4 cm por debajo del máximo posible para facilitar el contacto penetrómetro-banana.
- Bajar lentamente el puerto teniendo en cuenta que el penetrómetro tiene que entrar en contacto con la banana (sensor situado en el fondo del baño de aceite).
- Antes de cerrarlo completamente hay que asegurarse de que se han eliminado los gases de la cámara. Para ello, girar la rosca de un lado a otro hasta que no se observe salida de burbujas por el pocillo superior.
- Cerrar completamente (fuertemente) la rosca.

### 5. Medida de alta presión:

- Pulsar la pestaña de UNIT1 y seguir la ruta: High pressure analysis; poner el peso anotado en assembly weight
- Pulsar a SAVE.
- Pulsar START.

- Abrir la válvula del pocillo superior para que el equipo haga el cero y dar a OK. Cerrar la válvula cuando el equipo lo pida y dar a OK.
- Al finalizar aparece el Report.

6. Limpieza del material:

- Abrir el puerto de alta presión y sacar el penetrómetro. Mantenerlo con el cabezal hacia abajo hasta el momento de vaciar el Hg. Volcar el Hg sobre un vaso para reciclarlo. El material sólido que se ha medido contiene Hg, por lo que es conveniente que se deposite en un recipiente aparte para material contaminado.
- Lavar el penetrómetro con jabón y estropajo y hacerlo suavemente en la parte del vástago recubierto de metal.
- Enjuagar con acetona y dejar en estufa a 55°C hasta secado total.

# **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### 4.1 ATAQUES CASCARILLA DE ARROZ

Solución	Concentración	S/L	Tiempo (Horas)	SiO <sub>2</sub> (g/L)
NaOH	2,5	1/5	24	100
NaOH	5,0	1/5	24	136
NaOH	10,0	1/5	24	132
NaOH (Bomba Parr)	5,0	1/5	2	22

Tabla 21 Resultados de los ataques a la cascarilla de arroz

#### 4.2 ENSAYOS PREVIOS

La información que se obtuvo de estos primeros ensayos fue la que permitió elegir las composiciones finales. A continuación, se comentan los aspectos más destacables de todas las mezclas ensayadas.

##### Paval + Solución: NaOH 8M + NaSil (1:1) + Silicato Sódico + Ceniza Volante Los Barrios

Se realizaron varios ensayos diferentes; los 3 siguientes fueron los que parecieron más prometedores. Las muestras se introdujeron en moldes y se curaron en horno a 60 °C durante 24 horas.

Ensayo número	Paval	NaOH 8M + NaSil (1:1)	NaSil (1L=1,35kg)	Ceniza Volante Los Barrios	S/L
1	115,2	20	0	0	5,76
2	20	0	5	10	6
3	20	2	2	0	5

Tabla 22 Ensayos previos (1)

De esta experiencia se extrajeron las siguientes conclusiones:

- 1) El Paval sólo produce geopolímeros muy quebradizos
- 2) El Paval con ceniza volante produce sólidos que aguantan bastante más. Como con una composición 50/50 ceniza-paval está demostrado en trabajos anteriores que la geopolimerización funciona, habrá que continuar probando con composiciones con menos de un 50% de Paval.
- 3) La pobre cantidad de silicio que hay en el paval, hace que éste solo funcione bien si se le añade ceniza, la cual lo contiene en elevada proporción, o directamente silicato sódico.

Los resultados hicieron pensar que una molienda previa añadiría reactividad y acabaría con el aspecto granular de los sólidos obtenidos que hizo descartar algunas composiciones. Por ello en adelante en lugar de paval "en bruto" utilizo en los ensayos sucesivos el paval molido.

### Paval Molido + Solución: NaOH 5M + NaSil (1:1) + Silicato Sódico

En una segunda fase se pensó en la posibilidad de utilizar NaOH 5M en vez de 8M, pues, la alta molaridad podía ser la causa de las dificultades encontradas a la hora de rellenar los moldes.

<b>Paval Molido (g)</b>	<b>NaSil + NaOH 5M (1:1) (ml)</b>	<b>NaSil puro 1L=1.35 kg (ml)</b>	<b>S/L</b>	<i>Nota</i>
50	4.5		11,11	1
50	7.5	0	6,67	

Tabla 23 Ensayos previos (2)

Nota 1: La mezcla en cuestión parece una pasta de cemento convencional, no tiene comportamiento geopolimérico: al vibrarlo sigue igual, no se vuelve fluido, aunque tiene gran manejabilidad.

Tras añadirle un poco más (3ml) de solución, pasa a ser fluido y aunque mantiene el aspecto un poco granular, a la vez presenta ya comportamiento geopolimérico. Sin embargo, la presencia de gránulos, lo descarta como la composición correcta.

<b>Paval Molido (g)</b>	<b>NaSil + NaOH 5M (1:1) (ml)</b>	<b>NaSil puro 1L=1.35Kg (ml)</b>	<b>S/L</b>	<i>Nota</i>
50	4	7	4,55	1
70	4	7	6,36	

Tabla 24 Ensayos previos (3)

Nota 1: la mezcla original resultó ser demasiado líquido

Entonces se le suministró una mayor cantidad de sólido, 20 gramos de Paval molido y resultó una de las mezclas con mejor aspecto de todas.

### Paval Molido + Solución: NaOH 2,5M + NaSil (1:1)

<b>Paval Molido (g)</b>	<b>NaSil + NaOH 2,5M (1:1) (ml)</b>	<b>S/L</b>
100	30	3,33

Tabla 25 Ensayos previos (4)

Al principio parecía que esta mezcla no iba a funcionar, pero, tras 5 minutos en la amasadora se obtuvo un geopolímero con buen aspecto. Aparentemente, el sólido resulta más blando que los que contienen ceniza volante, pero mantiene la forma. Por esta razón se pensó que aumentando la relación sólido/líquido quizás mejoraría su resistencia, así que se volvió a probar, la siguiente composición:

<b>Paval Molido (g)</b>	<b>NaSil + NaOH 2,5M (1:1) (ml)</b>	<b>S/L</b>
50	13	3,84

Tabla 26 Ensayos previos (5)

Al principio la nueva mezcla parecía peor en cuanto a la tixotropía, pero, tras 6 minutos en la amasadora mejoró su aspecto, dando la impresión incluso de producir una pasta mejor que la anterior.

Ceniza Volante de Los Barrios + Cascarilla: NaOH 2,5M 1/5 24H

<b>Ceniza Volante Los Barrios (g)</b>	<b>Cascarilla: NaOH 2,5M 1/5 24H</b>	<b>S/L</b>
57	33	1,72

Tabla 27 Ensayos previos (6)

En este ensayo se decidió probar primero la eficacia de la solución obtenida tras el ataque de la ceniza de cascarilla de arroz como activador en la geopolimerización de la ceniza volante de Los Barrios. La probeta obtenida presentó una buena manejabilidad y un buen aspecto.

Ceniza Volante los Barrios + Solución: Cascarilla NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 5M (1:1)

Para mejorar la activación de la CV. se incrementó la alcalinidad de la mezcla.

<b>Ceniza Volante los Barrios</b>	<b>Solución: Cascarilla NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 5M</b>	<b>S/L</b>
55	25	2,2

Tabla 28 Ensayos previos (7)

Los resultados obtenidos parecen prometedores.

Paval Molido (80%) + Ceniza Volante los Barrios (20%) + Cascarilla: NaOH 2,5M 1/5 24H

A continuación, se ensayaron mezclas en las que la fase sólida estaba constituida por la mezcla de Paval con una pequeña proporción de CV.

<b>Paval Molido</b>	<b>Ceniza Volante Los Barrios</b>	<b>Cascarilla: NaOH 2,5M 1/5 24H</b>	<b>S/L</b>	<b>Nota</b>
40	10	14,5	3,45	1
48	13,5	19,5	3,15	2

Tabla 29 Ensayos previos (8)

Nota 1: Ha resultado sencillo generar el geopolímero, aunque no presenta mucha tixotropía. Tras el desmolde han aparecido en el sólido zonas con falta de material (grandes poros).

Nota 2: Han seguido apareciendo los mismos poros que en el caso anterior.

Parece que las mezclas anteriores carecen de la plasticidad adecuada para rellenar los moldes convenientemente y para compactar la mezcla.

Ceniza Volante los Barrios (30%) + Paval (70%) + Solución: Cascarilla NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil (1:1)

Aunque la mezcla Ceniza Volante de Los Barrios con paval (20-80) aparentemente funciona, en esta prueba trato de mejorar los resultados obtenidos añadiendo NaSil, ya que el aporte de silicio puede complementar a un material como el Paval pobre en sílice

<b>Mezcla: Ceniza Volante los Barrios (30%) + Paval (70%) (g)</b>	<b>Solución: Cascarilla NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil (ml)</b>	<b>S/L</b>
36	11	3,27

Tabla 30 Ensayos previos (9)

La mezcla resultante tiene mejora aspecto que la correspondiente al caso anterior (sin adición de sílice)

Ceniza Volante los Barrios (40%) + Paval (60%) + Solución: Cascarilla NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil (1:1)

Aunque en el ensayo anterior ya se había modificado ligeramente la proporción Paval/CV., en este ensayo se ha incrementado la proporción de CV hasta el 40%, justo debajo de la mezcla 50+50 ya estudiando en trabajos anteriores realizados en el Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla en el que se ha desarrollado este proyecto.

<b>Mezcla: Ceniza Volante los Barrios (40%) + Paval (60%) (g)</b>	<b>Solución: Cascarilla NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil (ml)</b>	<b>S/L</b>
46	13	3,53

Tabla 31 Ensayos previos (10)

Como cabía esperar a mayor cantidad de ceniza, mayores características se pueden apreciar en la mezcla geopolimérica.

En los 2 casos anteriores, gracias a la adición de NaSil han desaparecido los poros y tras el desmolde se obtienen piezas más uniformes, como se puede apreciar en la siguiente imagen:

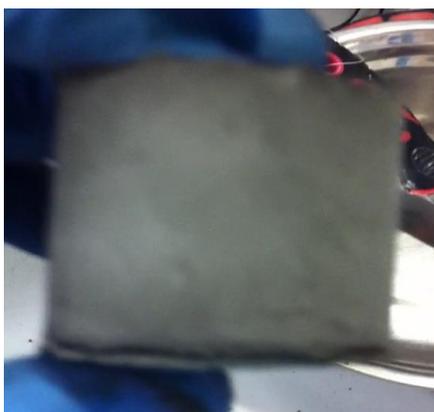


Ilustración 44 Probeta tras desmolde

La relación sólido/líquido es importante en todos los materiales cementicios y de ella dependen entre otras, las propiedades mecánicas de los sólidos finales.

De los ensayos anteriores se observó que todas las combinaciones con solo Paval necesitan poco líquido. Por el contrario, aquellas que utilizan cenizas volantes de Los Barrios necesitan bastante solución activadora.

### 4.3 PRETRATAMIENTOS

#### Pretratamiento Paval:

*Ver apartado materiales y métodos para el fundamento.*

Lo que queremos hacer es una mezcla Paval + Solución: (Cascarilla: NaOH 2,5 M 1/5 24H + NaSil) (1:1). El día anterior se mezcló solo Paval con NaOH. En primer lugar, hacemos que haya una relación 1:1 y luego añadimos la mezcla.

<b>Paval</b>	<b>Cascarilla: NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil (1:1)</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>S/L</b>
110	47	5	2,11

*Tabla 32 Pretratamiento Paval*

Se utilizó agua, pese a que una de las características del presente proyecto es el intentar evitarlo.

El pre tratado no funcionó, la razón más importante fue que tras hacer el pre tratado al día siguiente se habían formado unas esferas duras de paval con la sosa, y, que no se re disolvían.

En la siguiente imagen podemos observar los diferentes gránulos formados tras el baño:



*Ilustración 45 Pretratamiento Paval*

Además, hubo que añadir agua para bajar su dureza.

Aun así, se rompieron las bolas y se metió en el horno la probeta.

## 4.4 ENSAYOS DEFINITIVOS

### 4.4.1 Composiciones

En la siguiente tabla se presentan todas las composiciones experimentadas para la preparación de geopolímeros. La relación entre solución de ataque y solución comercial si la hubiere ha sido de 1:1. Las relaciones entre sólidos aparecen detalladas en la misma.

Las mezclas ensayadas como se explicó en el apartado anterior, se pueden clasificar en 5 bloques o grupos:

- Ceniza Volante Los Barrios + Solución Comercial
- Ceniza Volante Los Barrios + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 5M y 10M
- Ceniza Volante Los Barrios + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 2,5M + NaOH
- Ceniza Volante Los Barrios + Paval + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 2,5M
- Ceniza Volante Los Barrios + Paval + Ataque de ceniza de cascarilla de arroz 2,5M + NaSil

Bloque	Sólido	Solución ataque	Solución comercial	S/L	Número Ensayo
1	Ceniza Volante Los Barrios*	-	NaOH 8M + NaSil (1:1)	2,69	1
2	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M	-	2,96	2
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M (Bomba Parr)	-	2,82	3
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 10M	-	1,75	4
3	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 2,5M	2,65	5
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 5M	2,73	6
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 8M	2,13	7
4	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	-	3,64	8
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	-	3,66	9
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	-	3,47	10
5	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	NaSil	3,41	11
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	NaSil	3,12	12
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	NaSil	3,33	13

Tabla 33 Tabla composiciones finales

(\*) Además se añadió H<sub>2</sub>O.

En la tabla anterior se observan las distintas composiciones correspondientes a cada uno de los 5 bloques seleccionados, a cada uno de los cuales se les ha asignado un número.

Los bloques 1, 2 y 3 utilizan como sólido la ceniza volante, el bloque 1 puede considerarse el “blanco”, geopolímero generado a partir de soluciones comerciales seleccionadas y CV., en el bloque 2 se utilizan las soluciones de ataque sin otra solución comercial y en el bloque 3 la solución de ataque NaOH 2,5 M a la que se le añaden soluciones de NaOH con diferentes molaridades.

En el caso del bloque 2, se podrá analizar las características de los productos obtenidos tras la aplicación de las soluciones de ataque directamente a la CV. No se ha utilizado la solución NaOH 2,5 M 1/5 24H, porque en los ensayos previos se comprobó que esta solución no tenía la suficiente capacidad activadora.

En el caso del bloque 3, con las probetas 5, 6 y 7 se podrá analizar la variación de propiedades al cambiar la alcalinidad del medio.

Respecto a los bloques 4 y 5, se trata de ensayos donde se ha utilizado diferentes mezclas de ceniza volante de Los Barrios y Paval.

En el caso del bloque 4 se ha utilizado solo la solución de ataque NaOH 2,5 M, mientras que en el bloque 5 se ha añadido también silicato sódico.

Tanto con el bloque 4 como con el bloque 5, con las probetas 8, 9, 10, 11, 12 y 13 se podrá estudiar las variaciones que se producen por variar la proporción ceniza volante Los Barrios- Paval.

Además, con la comparación por pares entre los bloques 4 y 5, es decir 8-11, 9-12 y 10-13 se podrá ver las consecuencias de la adición del silicato sódico.

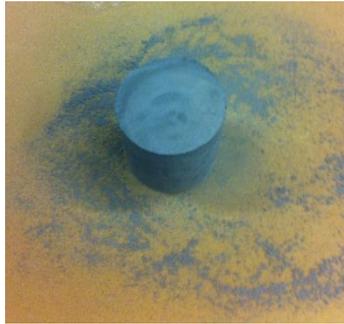
#### 4.4.2 Aspecto de los ensayos

Antes de comenzar a analizar las diferentes pruebas a las que fueron sometidas las probetas, se analizan de forma cualitativa algunos aspectos apreciables en la preparación de la pasta geopolimérica y tras el desmolde de las probetas.

Número Ensayo	Necesidad H2O	Tixotropía	Aspecto General	Pulverulento	Poros	Plasticidad	Abombamiento de probetas	Eflorescencias	Costra	Olor agresivo al lijar
1	Si	Media	Bueno	No	No	No	No	No	No	No
2	No	Alta	Bueno	No	Si	No	No	No	No	No
3	No	Alta	Bueno	No	No	No	No	Si	No	Si
4	No	Media	Medio	No	No	No	No	No	Si	Si
5	No	Media	Medio	Si	Si	No	No	No	No	No
6	No	Alta	Bueno	Si	Si	No	No	No	No	No
7	No	Baja	Malo	Si	Si	No	No	No	No	No
8	No	Baja	Malo	Si	Si	No	Si	No	Si	Si
9	No	Baja	Malo	Si	Si	Si	Si	No	Si	Si
10	No	Media	Medio	Si	Si	No	Si	No	Si	Si
11	No	Media	Malo	Si	Si	No	Si	Si	Si	No
12	No	Media	Medio	Si	Si	No	Si	Si	Si	No
13	No	Alta	Bueno	Si	Si	No	Si	Si	Si	No

Tabla 34 Resumen del aspecto de los ensayos

**Imágenes de los ensayos finales:**



*Ilustración 46 Ensayo 1: Lijado*



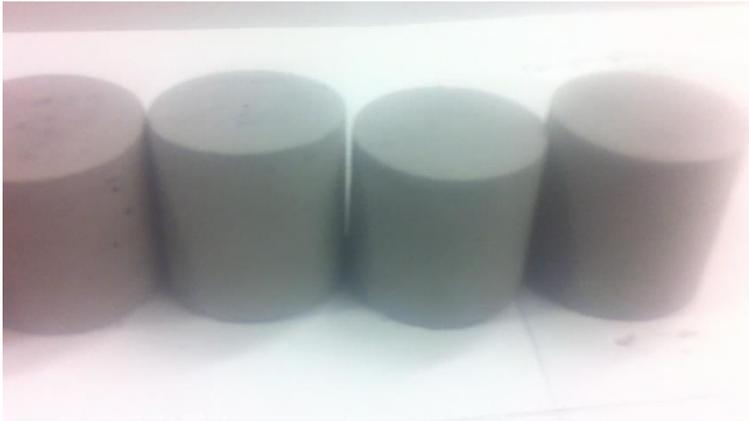
*Ilustración 48 Ensayo 2*



*Ilustración 47 Ensayo 2: poros*



*Ilustración 49 Ensayo 4: Eflorescencias*



*Ilustración 50 Ensayo 5: Probetas pulverulentas*



*Ilustración 51 Ensayo 7: Probeta con falta con huecos*



*Ilustración 52 Ensayo 12: Probeta abombada y con costra*

#### 4.4.3 Densidad Aparente

En la tabla siguiente se recogen los datos de densidad aparente de los sólidos obtenidos. La densidad se ha medido a los 14 y 28 días.

Bloque	Sólido	Solución ataque	Solución comercial	$\rho_{14}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{28}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Nº
1	Ceniza Volante Los Barrios	-	NaOH 8M + NaSil (1:1)	411	433	1
2	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M	-	410	429	2
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M (Bomba Par)	-	409	418	3
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 10M	-		430	4
3	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 2,5M	379	389	5
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 5M	391	402	6
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 8M	395	409	7
4	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	-	426	446	8
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	-	411	434	9
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	-	403	422	10
5	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	NaSil	430	457	11
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	NaSil	425	453	12
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	NaSil	418	446	13

Tabla 35 Densidad Aparente

Se pasan los datos a la siguiente gráfica para ver mejor las comparaciones.

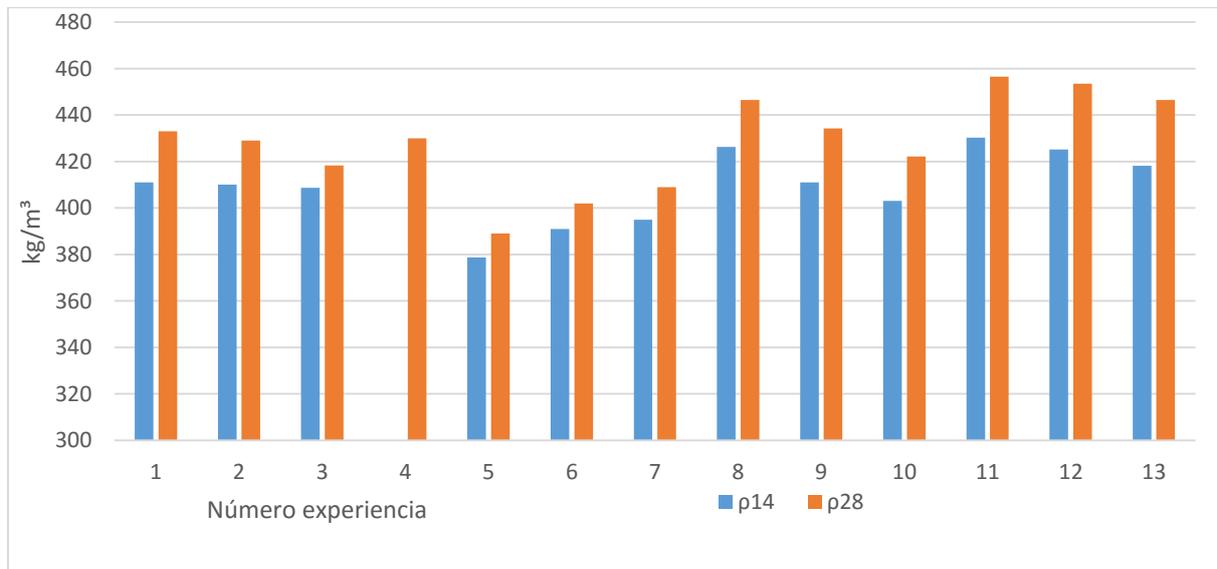


Ilustración 53 Densidad Aparente

Al comparar los valores de densidad a 14 y 28 días se puede observar un aumento de la densidad de probetas con el paso del tiempo, comprendido entre un 2-7%. Dado que la masa prácticamente permanece (o disminuye ligeramente), esta pequeña diferencia es debida a la reducción de dimensiones y por tanto de volumen de las probetas, como consecuencia de la contracción de la mismas producida en la fase de curado.

En los bloques destaca la alta densidad de las muestras con Paval, por lo que empezamos analizando la influencia de la mezcla sólida.

✓ **Influencia de la composición de Ceniza Volante de Los Barrios y Paval:**

Las densidades específicas de los materiales sólidos de partida son:

Ceniza Volante de Los Barrios	1,93 g/cm <sup>3</sup>
Paval	2,51 g/cm <sup>3</sup>

El paval tiene un 30% más de densidad específica. Como se ve en la gráfica anterior, prácticamente todas las composiciones con paval superan a las que no lo tienen. En el único caso en el que esto no se da, es en el experimento 10, en el cual hay un 40% de paval, el mínimo utilizado, y, a la vez se utiliza una solución de ataque 2,5 M, mientras que en el resto que las superan de ceniza 1, 2 y 3 las concentraciones son siempre más altas.

Los casos más ilustrativos son los concernientes a los bloques 4 y 5, es decir los experimentos 8, 9, 10 y 11, 12, 13 en los cuales, a igualdad de soluciones activadoras, disminuye la densidad aparente a medida que disminuye la cantidad de paval.

✓ **Influencia de la solución activadora:**

A partir de los bloques 4 y 5, pasamos a analizar la influencia del NaSil, ya que este se encuentra presente en el bloque 5 pero no en el 4.

Las densidades específicas de las soluciones activadoras son:

NaOH 2,5M 1/5 24H	1,13 g/cm <sup>3</sup>
NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil	1,26 g/cm <sup>3</sup>

Añadir silicato hace que la solución activadora tenga un 11,50% más de densidad. Sin embargo, al ser la relación S/L superior a 3, este aumento de densidad no se ve tan acusado por la solución, sino por el silicato soluble añadido, ya que como vimos en la parte introductoria de los geopolímeros, según diversos estudios como el de Kovalchuck Palomo o Lee y Van Deventer<sup>97</sup>, añadir silicio produce una mayor compactación y mejora de las propiedades físicas.

El aumento gracias al silicio ha variado, de media, de la siguiente forma:

- Para Paval (80%) – CV (20%): 1,17%
- Para Paval (70%) – CV (30%): 4%
- Para Paval (60%) – CV (40%): 4,8%

Es decir, a mayor cantidad de ceniza volante, el silicio ayuda a aumentar más la densidad aparente.

Con apoyo en el bloque 3 se puede comprender la variación de la densidad al aumentar la alcalinidad de la solución activadora.

Las densidades específicas de las soluciones activadoras son:

NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 2,5M	1,08 g/ml
NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 5M	1,12 g/ml
NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 8M	1,14 g/ml

Aunque la molaridad de la solución de NaOH se duplica al pasar de la composición número 5 a la número 6 y aumenta más de 3 veces de la 5 a la 7, la presencia de la solución de cascarilla hace que esta diferencia no sea tan relevante.

- La diferencia del 5 al 6, es de 3,34% a los 28 días.
- La diferencia del 5 al 7, es un 5,14% a los 28 días.

Existiendo por lo tanto una mayor densidad a mayor alcalinidad de la solución activadora.

Observando el bloque 2, se comprende que ocurre lo mismo que en el bloque 3, al aumentar la alcalinidad de la solución activadora, crece también la densidad, por otra parte, para los dos ataques de 5M (experiencias 2 y 3), se observa que a 28 días la densidad es sensiblemente superior en la experiencia 23. Esto se explica por la menor sílice extraída mediante el ataque con bomba Parr.

#### 4.4.4 Ensayo de resistencia a compresión

Con las composiciones ya definidas pasamos a los resultados del ensayo a compresión de los diferentes bloques. Comparando los bloques entre sí, al igual que los resultados de cada bloque.

Bloque	Sólido	Solución ataque	Solución comercial	Rc <sub>14</sub> (MPa)	Rc <sub>28</sub> (MPa)	Nº
1	Ceniza Volante Los Barrios	-	NaOH 8M + NaSil (1:1)	3,19	8,53	1
2	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M	-	2,96	3,4	2
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M (Bomba Par)	-	2,5	3,12	3
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 10M	-	-	3,53	4
3	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 2,5M	0,53	0,9	5
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 5M	0,75	1,1	6
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 8M	0,8	1,4	7
4	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	-	0,12	0,21	8
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	-	0,2	0,24	9
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	-	0,34	0,39	10
5	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	NaSil	0,19	0,35	11
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	NaSil	0,25	0,39	12
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	NaSil	0,41	0,69	13

Tabla 36 Ensayo de resistencia a compresión

Se pasa a una gráfica para comparar todos los valores:

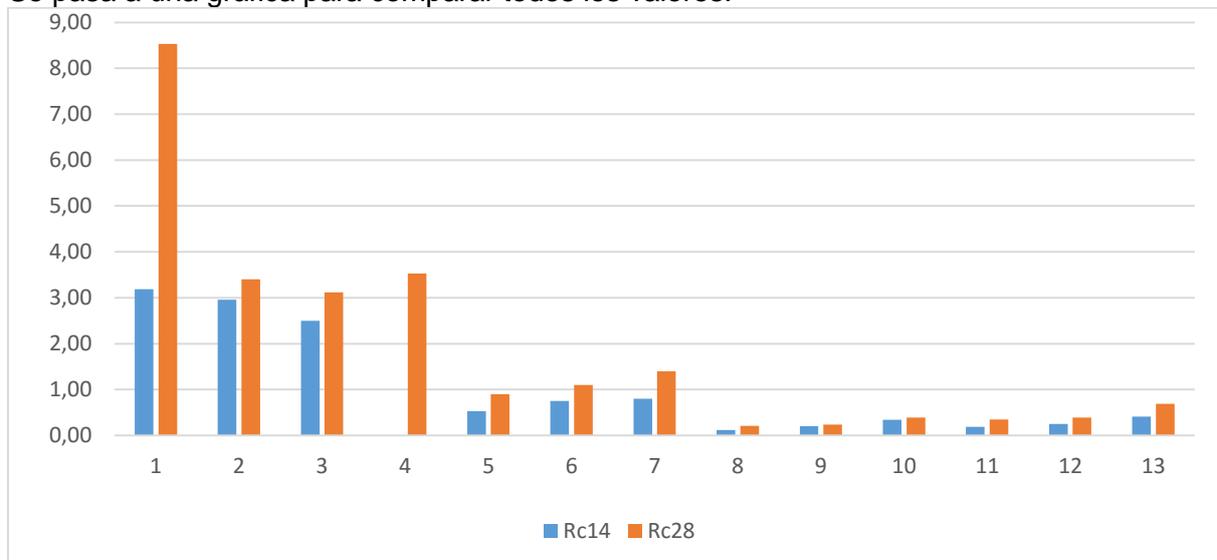


Ilustración 54 Ensayo de resistencia a compresión

Como se puede observar, las resistencias a compresión de los bloques 1 y 2, son muy superiores a los de los grupos 3,4 y 5, para poder comentar bien las diferencias hacemos otra tabla solo con esos grupos:

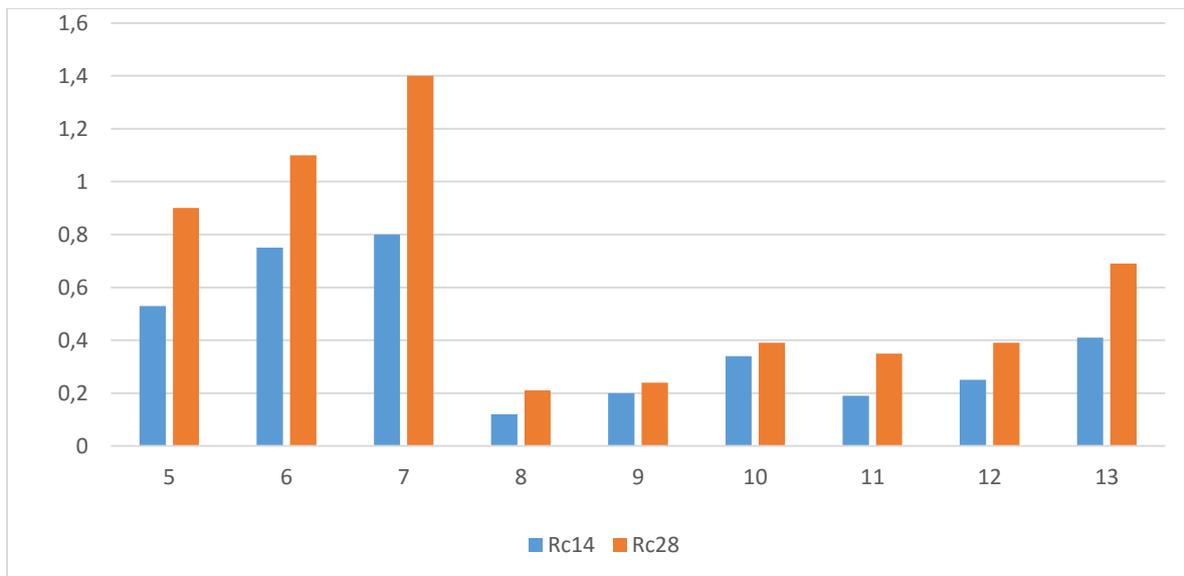


Ilustración 55 Ensayo resistencia a compresión bloques 3,4 y 5

Como línea general todas las probetas han tendido a aumentar su resistencia a compresión entre un 260 %, en el caso del blanco, y un 14% en los experimentos 2 y 10.

En cuanto al análisis por bloque vemos la pobre resistencia a compresión que muestran las probetas con paval, por lo que se comienza analizando la influencia de la mezcla sólida.

✓ **Influencia de la composición de Ceniza Volante de Los Barrios y Paval:**

Los endurecimientos relativos del Paval-CV son de entre un 84% para el experimento 11 y un 20% para el experimento 9, pero, aun así, la resistencia a compresión es tan baja, que este aumento no es suficiente.

Respecto a la mezcla CV-Paval se observa que para menor cantidad de Paval, la resistencia aumenta en todos los casos, así para igualdad de CV y Paval y diferentes soluciones activadoras, NaOH 2,5M con y sin NaSil, queda que los experimentos con menos paval, 13 y 10, presentan las resistencias más altas.

✓ **Influencia de la solución activadora:**

A partir de los bloques 4 y 5, pasamos a analizar la influencia del NaSil, ya que este se encuentra presente en el bloque 5 pero no en el 4.

Al igual que en el caso anterior, la presencia de silicio mejora las propiedades mecánicas, como también se explicaba en el documento antes mencionado.

El aumento gracias al silicio ha variado, de media, de la siguiente forma:

- Para Paval (80%) – CV (20%): 63%
- Para Paval (70%) – CV (30%): 45%
- Para Paval (60%) – CV (40%): 50%

Es decir, el silicio ayuda más a mejorar la resistencia en el caso de que haya más Paval, esto es justificable desde el punto de vista, que el Paval es muy pobre en silicio, el cual es fundamental para la formación de buenos geopolímeros. Aun así, las probetas con más cantidad de Paval continúan siendo las peores.

*Con apoyo en el bloque 3 se puede comprender la variación de la resistencia a compresión al aumentar la alcalinidad de la solución activadora.*

- La diferencia del 5 al 6, es de un 22,22% a los 28 días.
- La diferencia del 5 al 7, es de un 55,55% a los 28 días.

Existiendo por lo tanto una relación que indica que, a mayor alcalinidad, mejor resistencia, sin embargo, tal y como dicen<sup>60-61</sup>, si la alcalinidad es demasiado alta se estropea la resistencia a largo plazo.

*Observando el bloque 2 como en la prueba anterior, se comprende que ocurre lo mismo que en el bloque 3, al aumentar la alcalinidad de la solución activadora, crece también la resistencia a compresión en este caso., por otra parte, para los dos ataques de 5M (experiencias 2 y 3), se observa que a 28 días la densidad es sensiblemente superior en la experiencia 2. Esto se explica otra vez por, la menor sílice extraída mediante el ataque con bomba par.*

#### 4.4.5 Ensayo de dureza

Con las composiciones ya definidas pasamos a los resultados de dureza de los diferentes bloques. Comparando los bloques entre sí, al igual que los resultados de cada bloque.

Bloque	Sólido	Solución ataque	Solución comercial	D <sub>14</sub> (Shore C)	D <sub>28</sub> (Shore C)	Nº
1	Ceniza Volante Los Barrios	-	NaOH 8M + NaSil (1:1)	87	92	1
2	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M	-	81	91	2
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 5M (Bomba Par)	-	84	92	3
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 10M	-		88	4
3	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 2,5M	65	70	5
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 5M	75	80	6
	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 8M	77	81	7
4	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	-	47	52	8
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	-	50	60	9
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	-	54	70	10
5	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	NaSil	45	55	11
	Ceniza Volante Los Barrios (30%) + Paval (70%)	NaOH 2,5M	NaSil	50	70	12
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	NaSil	61	85	13

Tabla 37 Ensayo de dureza

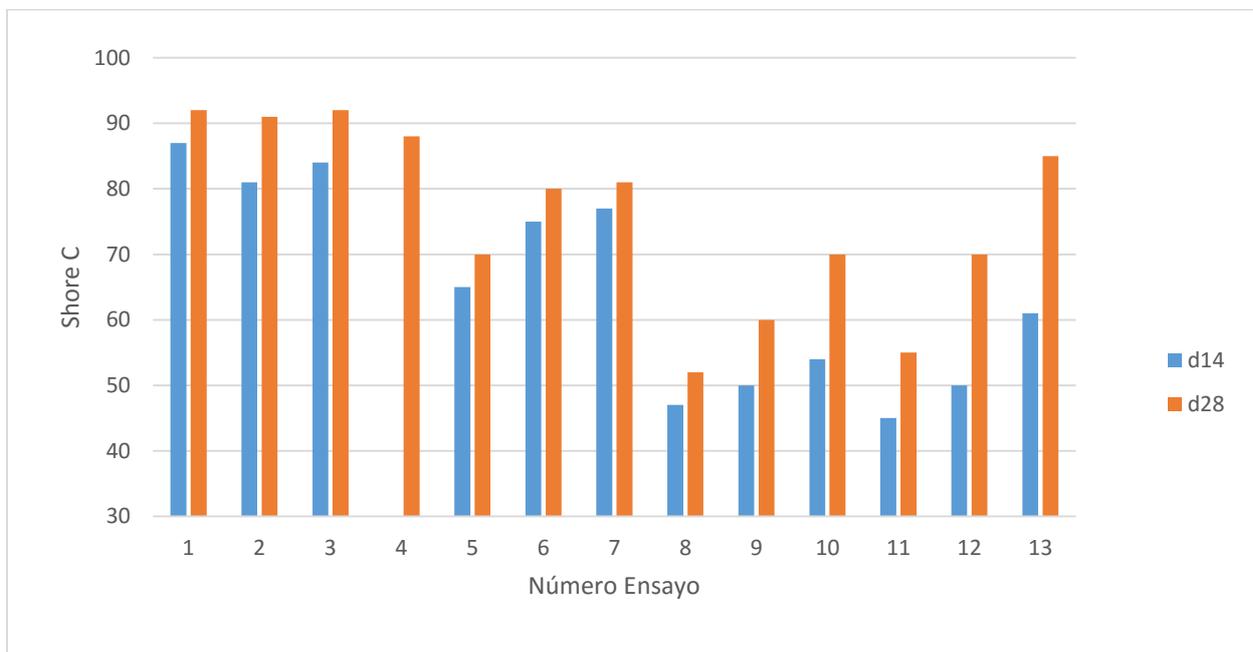


Ilustración 56 Ensayo de dureza

En líneas generales se observa una tendencia al endurecimiento a lo largo del tiempo, pero, aunque parezca igual que los otros ensayos a priori, esto no es así. Mientras que en los casos anteriores se observa una correlación entre densidad aparente y resistencia a compresión, en este caso, aunque las líneas generales si se repiten, no ocurre lo mismo si las analizamos una a una.

En primer lugar, las experiencias número 1, 2 y 3 no poseen variaciones a los 28 días, aunque si a los 14 días, pero esas diferencias, de 3 unidades Shore C, son despreciables.

Lo mismo ocurre con los ensayos número 6 y 7, los cuales son prácticamente iguales a los 28 días.

Por último, tanto en los bloques 4 y 5, se sigue percibiendo una diferencia a los 28 días entre cada uno de sus ensayos, con diferencias de hasta 30 Shore C entre los ensayos 11 y 13. Además hay diferencia también a los 14 días, pero no tan acusada.

Tras esta introducción, se pasa a observar las variaciones según los apartados anteriormente vistos:

✓ **Influencia de la composición de Ceniza Volante de Los Barrios y Paval:**

Al igual que en los casos anteriores, la adición de Paval a la mezcla cambia las propiedades de forma significativa, sin embargo, esta vez en el caso de una cantidad de ceniza volante de 40% y Paval 60% con silicato sódico, la dureza a los 28 días, es muy parecida con un valor de 85. Esta vez, los bloques 4 y 5, aun presentando peores valores de dureza, estos valores son cercanos y comparables al resto de bloques, lo que nos indica que el Paval no ejerce una merma tan alta como en el caso de resistencia a compresión.

Ocurre además un hecho de gran relevancia no reflejado en la información anterior. Hubo ensayos que presentaron una costra de gran dureza tras el desmolde, especialmente las de Paval, destacando aquellas que poseían NaSil. Pero, al ser el ensayo de dureza, tras el lijado de las probetas, no se observa dicha característica.

✓ **Influencia de la solución activadora:**

Al observar el bloque 2, se puede comprobar que los valores de dureza son muy parecidos, significando esto, que el aumentar la alcalinidad del ataque de la solución activadora, no genera una mayor dureza a los 28 días.

**Sin embargo, esto se muestra contradictorio con lo observado en el bloque 3, donde se aumenta la alcalinidad de la solución activadora, aumentando a su vez la dureza en 10 unidades entre cada ensayo a los 28 días.**

Por último, vuelve a producirse un hecho de relevancia al comparar los bloques 4 y 5, ya que vemos que, al añadir silicato sódico, aumentan de forma significativa las durezas a 28 días. Las durezas a 14 días también aumentan, en general, pero no de una forma tan acusada.

#### 4.4.6 Ensayo de porosidad mediante intrusión de mercurio

Como última prueba, se investigó la porosidad de ciertos ensayos de la mezcla Ceniza Volante de Los Barrios y Paval, que nos permitirá analizar la relación de los poros con el NaSil y la cantidad de C.V. – Paval. Por último, se ha analizado un ensayo relativo al bloque 3.

Bloque	Sólido	Solución ataque	Solución comercial	Intrusión Total Volumen (ml/g)	Nº
3	Ceniza Volante Los Barrios	NaOH 2,5M	NaOH 8M	0,314	7
4	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	-	0,2406	10
5	Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%)	NaOH 2,5M	NaSil	0,2347	11
	Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%)	NaOH 2,5M	NaSil	0,2251	13

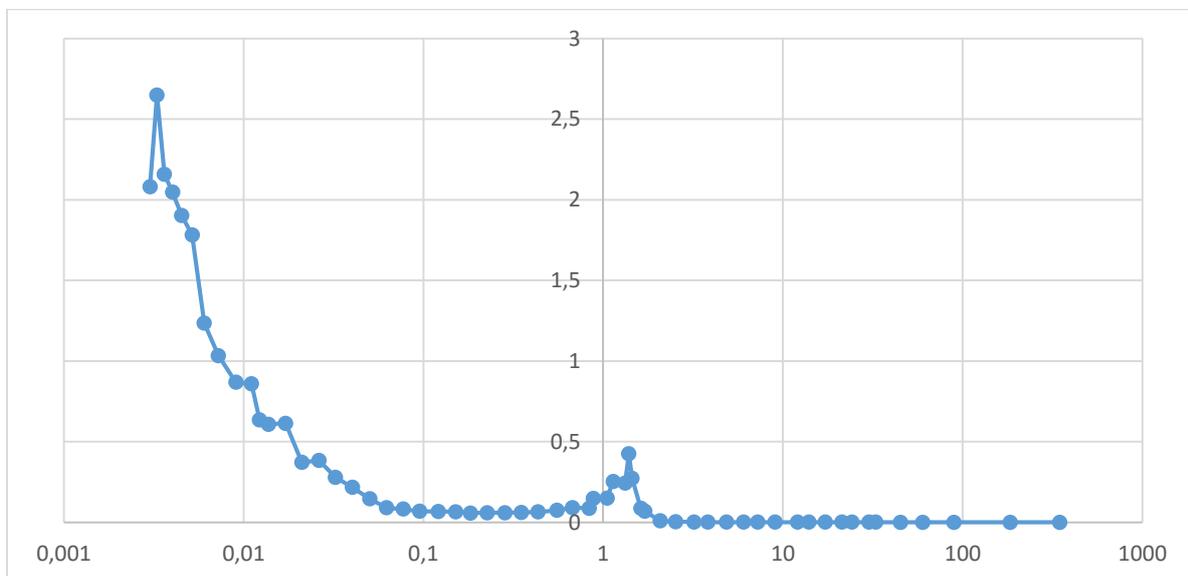
Tabla 38 Ensayo de porosidad mediante intrusión de mercurio

Antes de analizar la porosimetría en profundidad, es necesario justificar la validez de estos datos. Hay una correlación total respecto al ensayo de densidad aparente, a menos densa es una probeta más volumen ha sido capaz de penetrar en las muestras. Propiedad también correlacionada totalmente a su vez, con el ensayo de resistencia a compresión.

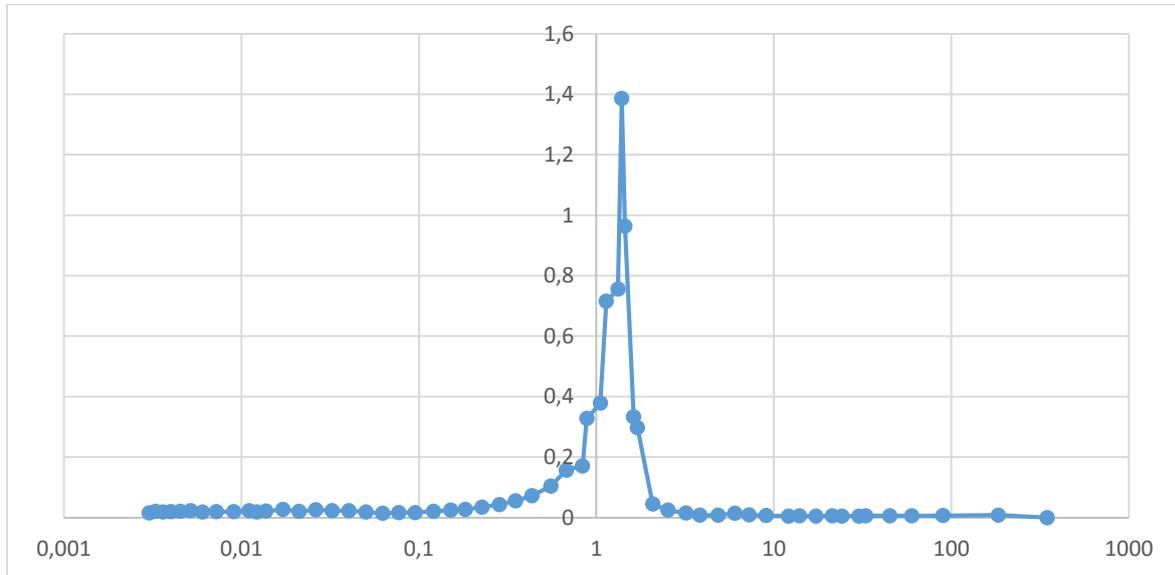
Se muestran a continuación las tablas relativas a los ensayos:

#### **Ceniza Volante Los Barrios + NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 8M**

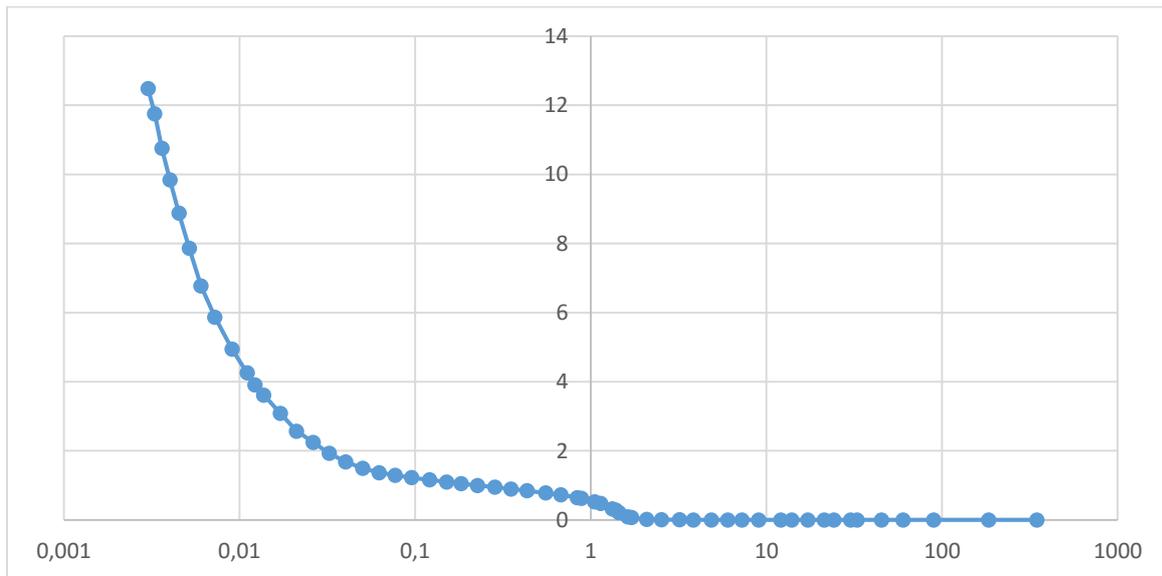
Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial (Ml/g/ $\mu\text{m}$ )



Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial Logarítmica ( $\text{Ml/g}/\mu\text{m}$ )

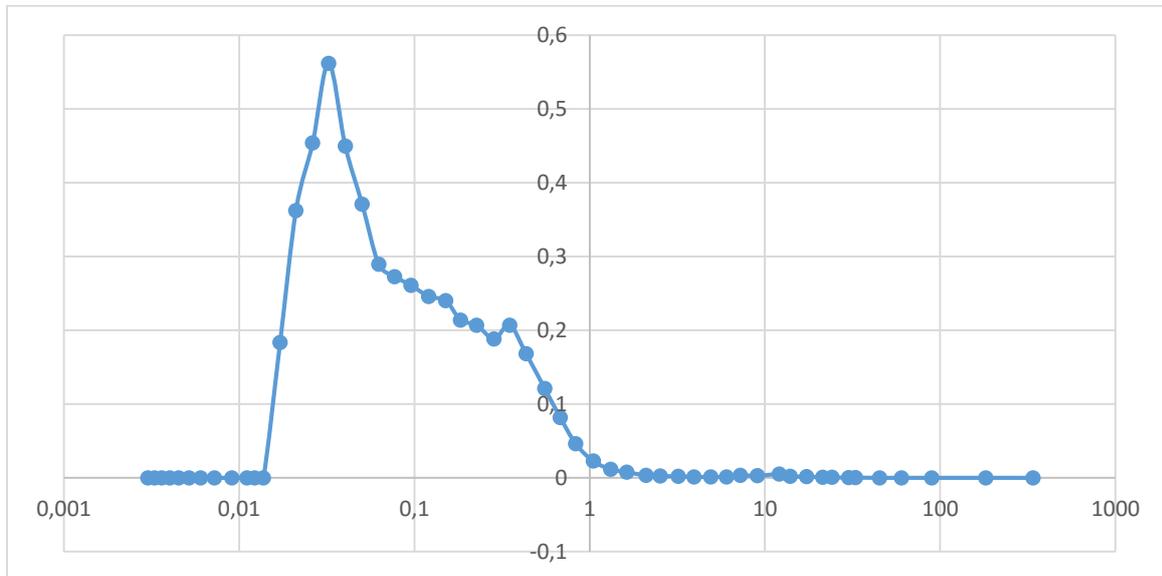


Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Área de poro acumulada ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

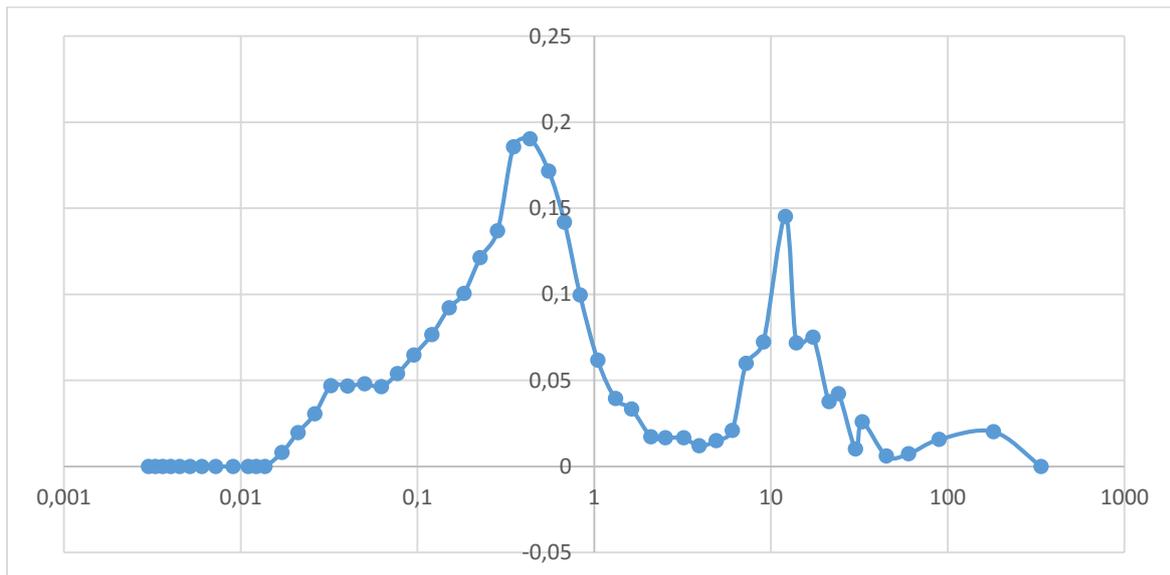


**Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%) + NaOH 2,5M 1/5 24H**

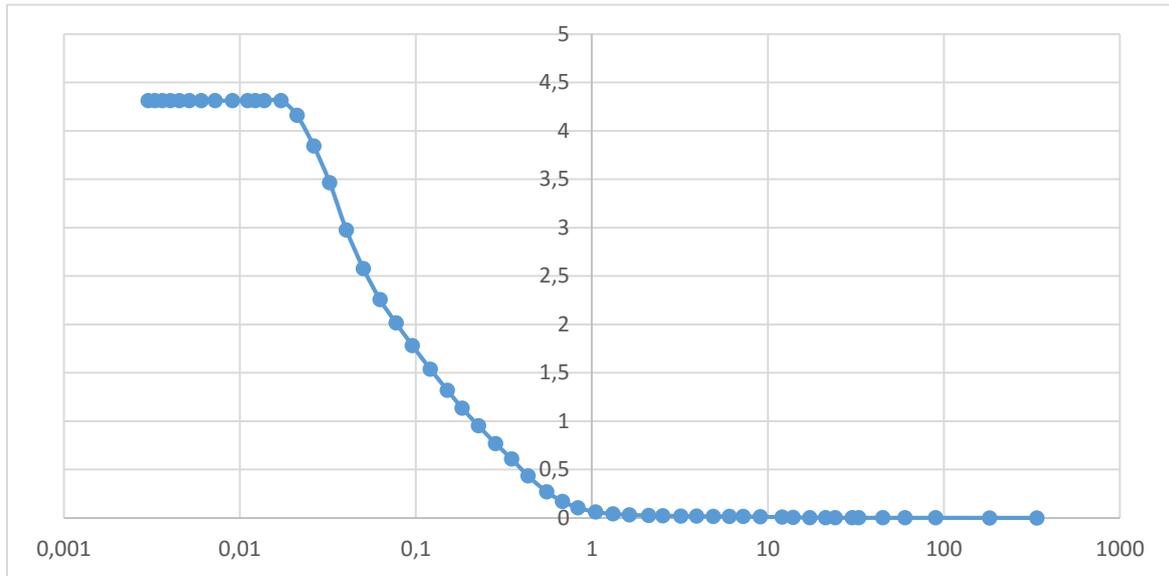
Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial ( $\text{MI/g}/\mu\text{m}$ )



Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial Logarítmica ( $\text{MI/g}/\mu\text{m}$ )

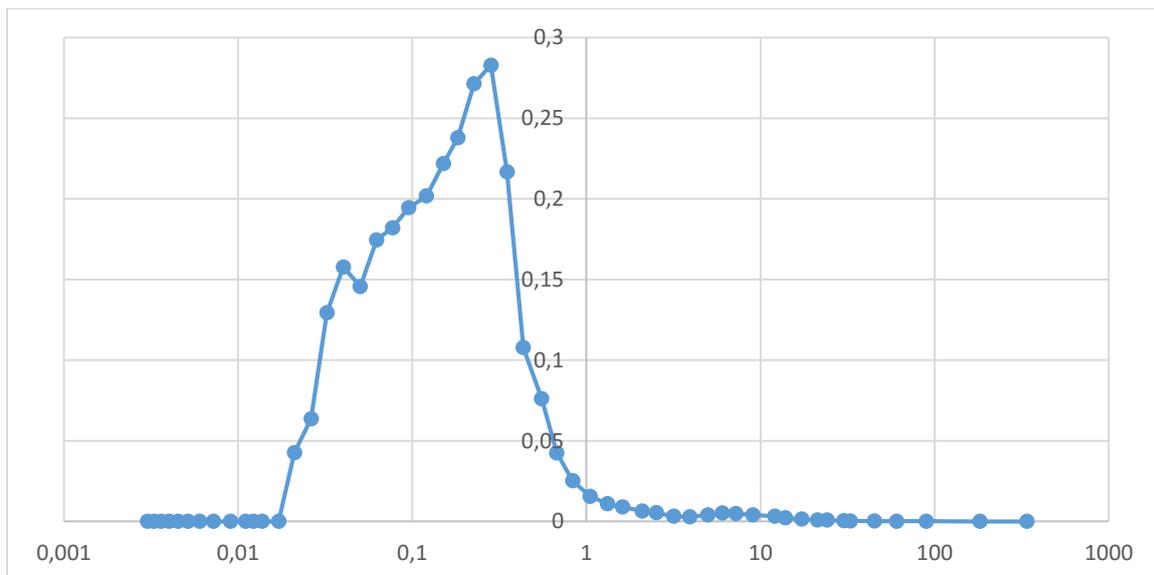


Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Área de poro acumulada ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

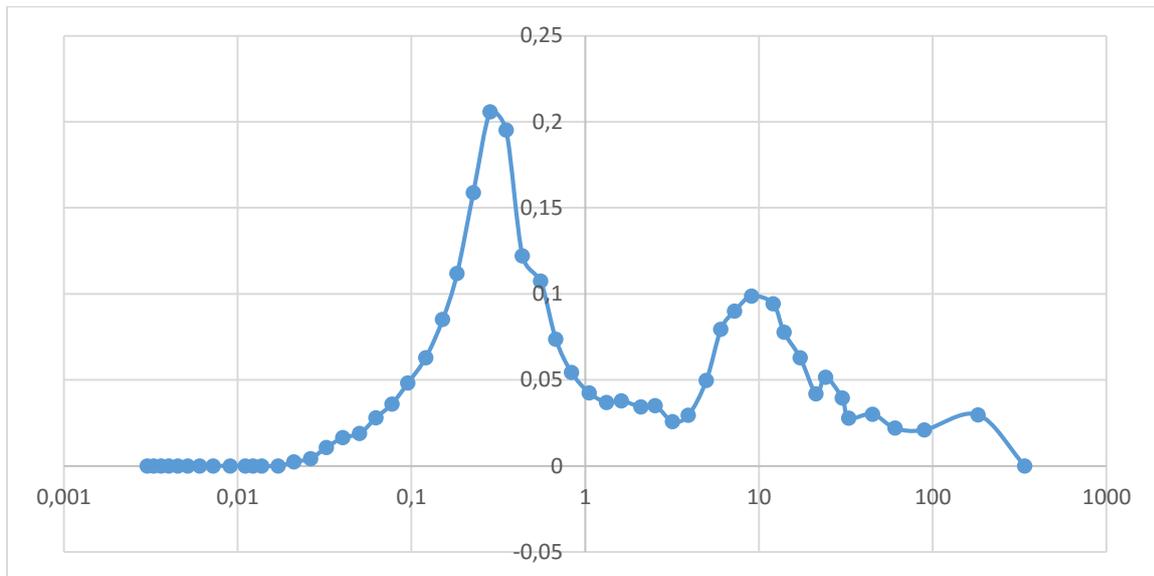


**Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%) + NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil**

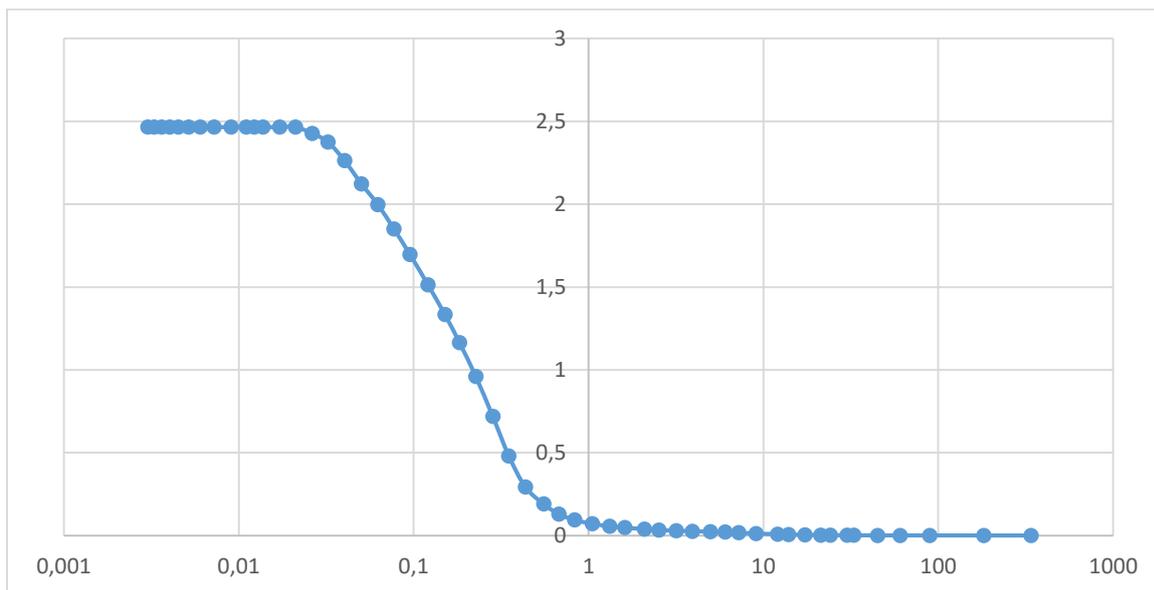
Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial ( $\text{Ml}/\text{g}/\mu\text{m}$ )



Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial Logarítmica ( $\text{ml/g}/\mu\text{m}$ )

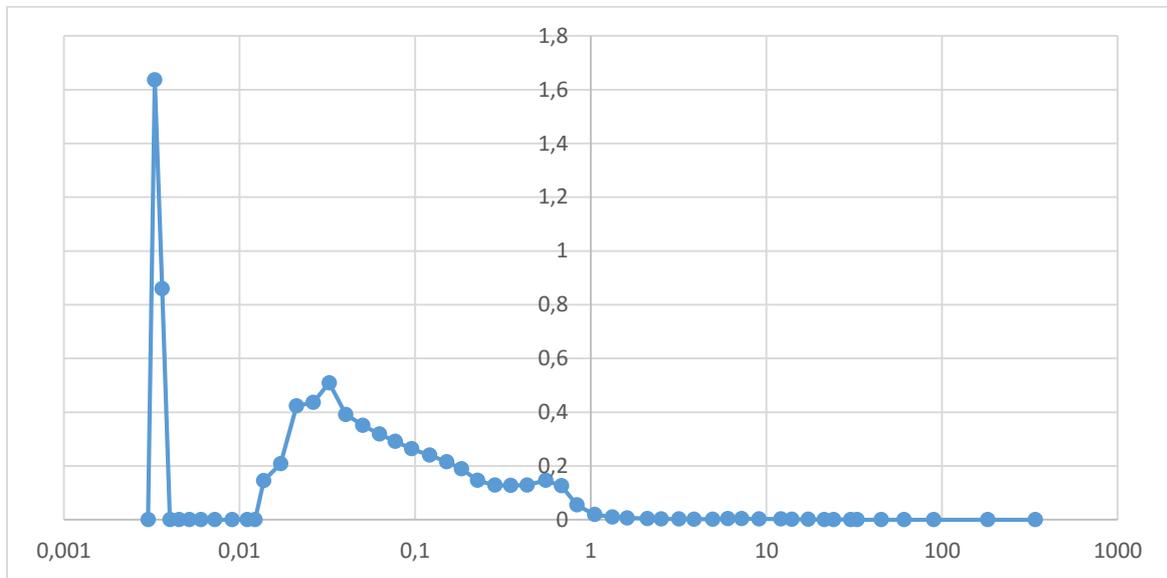


Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Área de poro acumulada ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

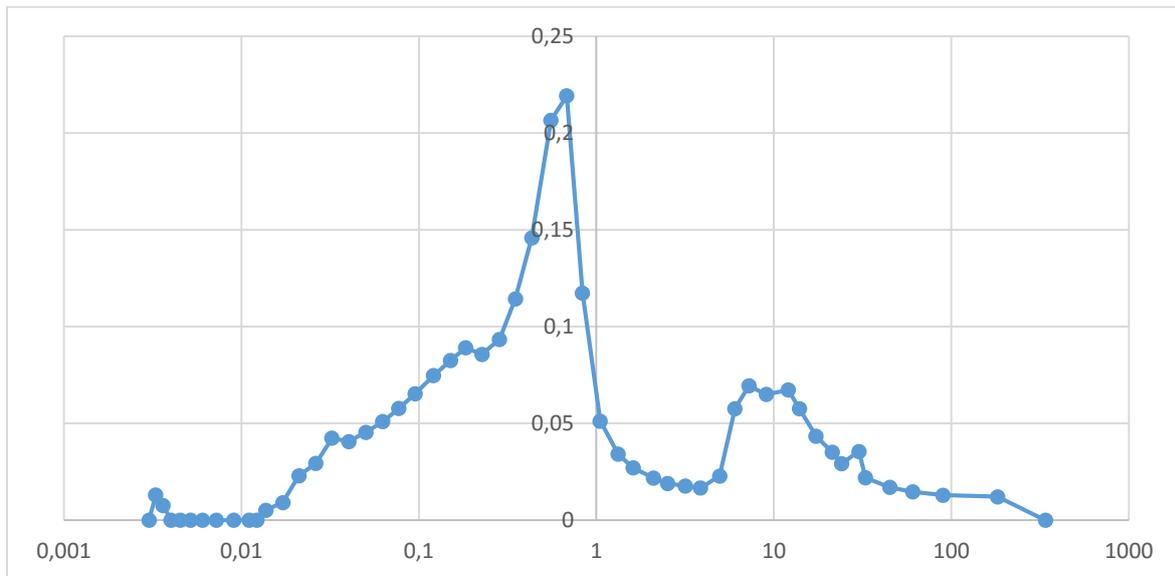


**Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%) + NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSi**

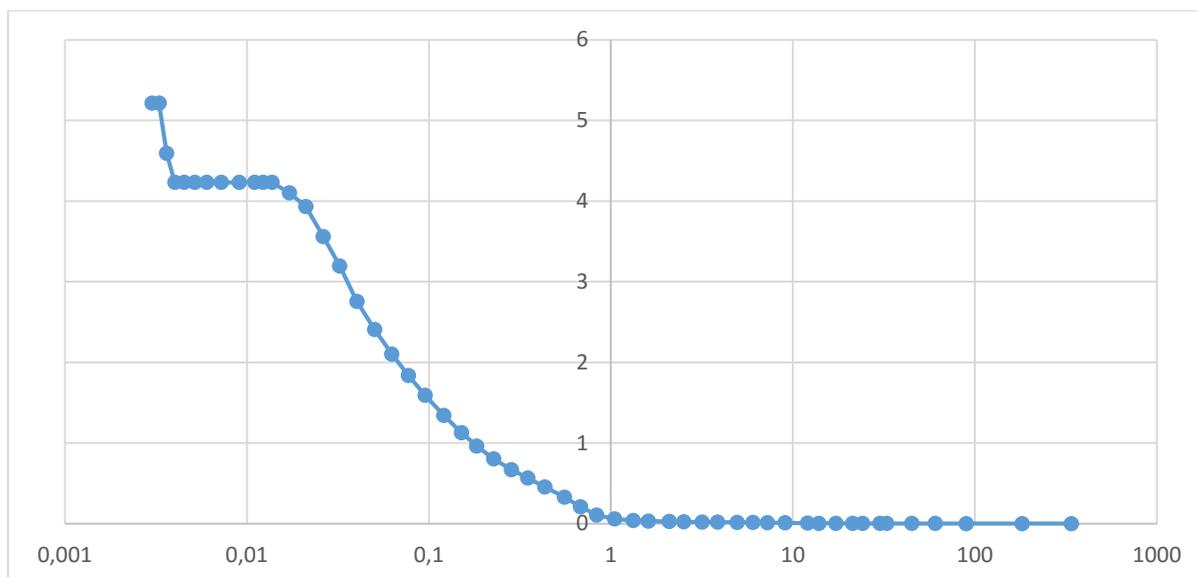
Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial (Ml/g/ $\mu\text{m}$ )



Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial Logarítmica (Ml/g/ $\mu\text{m}$ )



Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Área de poro acumulada ( $\text{m}^2/\text{g}$ )



Respecto a las áreas totales de poros, los resultados han sido los siguientes:

Ensayo	Área de poro total ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro medio de Poro ( $\mu\text{m}$ )	Nº
Ceniza Volante Los Barrios + NaOH 2,5M 1/5 24H + NaOH 8M	12,479	0,0067	7
Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%) + NaOH 2,5M 1/5 24H	4,312	0,0678	10
Ceniza Volante Los Barrios (20%) + Paval (80%) + NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil	2,464	0,1697	11
Ceniza Volante Los Barrios (40%) + Paval (60%) + NaOH 2,5M 1/5 24H + NaSil	5,213	0,0440	13

Tabla 39 Tabla resumen ensayo porosimetría

✓ **Influencia de la composición de Ceniza Volante de Los Barrios y Paval:**

Comparando los ensayos 11 y 13, se observa que a mayor cantidad de Paval en la mezcla, se generan poros de mayor diámetro, pese a que representan menos área total, menos de la mitad.

✓ **Influencia de la solución activadora:**

Comparando los ensayos 13 y 10, se observa que el silicato sódico tiende a generar poros de menor tamaño y más área. Además, comparando las gráficas de: Diámetro de

poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Intrusión diferencial Logarítmica ( $\text{MI/g}/\mu\text{m}$ ), se observa diferencia importante entre la intrusión diferencial logarítmica para el diámetro de poro de  $10 \mu\text{m}$ , tomando la experiencia sin NaSil un valor aproximado de 0,15 y la que, si tiene NaSil, un valor de 0,06 aprox. Esta diferencia es de gran relevancia, pues luego para otros diámetros de tamaño de poro, las gráficas son más parecidas.

Por otra parte, en la comparación de las gráficas de Diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ ) Vs Área de poro acumulada ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), la experiencia con NaSil tiene poros con diámetros inferiores a  $0,01 \mu\text{m}$ , que aumentan el valor de área de poro acumulada, situación que no ocurre en la muestra sin NaSil, donde el área acumulada de poro no aumenta.

# **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

## 5.1 CONCLUSIONES

En el presente proyecto se han desarrollado diversos geopolímeros a partir de Ceniza Volante de Los Barrios y Paval, tanto por separado como mezclados, utilizándose para ello soluciones activadoras, obtenidas mediante ataque a ceniza de cascarilla de arroz.

Se ha estudiado de forma experimental siguientes efectos:

- Materia sólida aportada: Ceniza Volante Los Barrios, Paval y mezcla de los anteriores.
- Soluciones activadoras:
  - o Efecto de las diferentes molaridades en los ataques, y, en la generación de geopolímeros.
  - o Efecto del NaSil en la geopolimerización

Para la comparación entre los diferentes ensayos, se estudió la resistencia a compresión, la densidad aparente, la dureza y la porosimetría mediante inyección de mercurio. Del estudio se extraen las siguientes conclusiones:

- ✚ El Paval no es capaz de producir por si solo geopolímeros resistentes, aun añadiendo silicato sódico en la solución activadora. Tampoco es capaz de conseguir una resistencia suficiente, tras diversos pretratamientos como la hidrólisis o la impregnación con NaOH. Sin embargo, muestra una mejora relevante al ser sometido a molienda. Por otra parte, la mezcla con ceniza volante mejora sus propiedades de forma significativa, en este caso, añadir NaSil a la mezcla mejora sus propiedades notablemente. En cuanto a la porosidad, la utilización de Paval la aumenta.
- ✚ Los geopolímeros a partir de ceniza volante mejoran sus propiedades mecánicas, al aumentar las molaridades de las soluciones de ataque y al aplicar NaSil, destacando esta última. Soluciones de ataque con molaridades inferiores a 5, como 2,5M, generan geopolímeros pulverulentos.
- ✚ En relación con la conclusión anterior, el aumento de la molaridad de la solución de ataque extrae mayor cantidad de sílice, siendo alta la diferencia entre ataques de molaridad 2,5 y 5, y no relevante para molaridades superiores a 5.
- ✚ La adición de NaSil, produce por lo general, tanto aumento de resistencia a compresión, como de densidad aparente y reduce el tamaño medio de los poros. Por otra parte, su adición no genera un aumento de la dureza para geopolímeros a partir de ceniza volante. Sin embargo, su aplicación en geopolímeros formados de la mezcla ceniza volante y Paval, aumenta la misma de forma significativa.

## **Bibliografía:**

1 –

<http://www.eea.europa.eu/es> & <http://www.vidasostenible.org/informes/tendencias-en-el-tratamiento-de-residuos-urbanos-en-europa/> (Visto el 4/04/16)

2 –

[http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste\\_statistics/es](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics/es) (Visto el 4/04/16)

3 –

<http://www.terceracultura.net/> (Visto el 4/04/16)

4 –

Historia del cemento y el concreto, Ing. José Gabriel Gómez C., Revista Aicun nº 15, 1994

5 –

Marie Jackson, research team from the University of California, Berkeley 2008  
<http://news.berkeley.edu/2013/06/04/roman-concrete/> (Visto el 5/06/16)

6 –

El concreto: En el desafío en el tiempo, I. Y E. Vidaud, marzo 2013

7 –

Complete Dictionary of Scientific Biography, 2008 Dirección Web:  
[http://www.encyclopedia.com/topic/John\\_Smeaton.aspx](http://www.encyclopedia.com/topic/John_Smeaton.aspx) (Visto el 5/04/16)

8 –

IECA, Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones, 2016 Dirección Web:  
[https://www.ieca.es/reportaje.asp?id\\_rep=5](https://www.ieca.es/reportaje.asp?id_rep=5) (Visto el 5/05/16)

9 –

Composición Química del Cemento, pg. 24, Ing. José Carlos Flores Cerna, 2004

10 –

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012

11 –

Holcim España, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. 2005-07  
(Visto el 7/04/16)

12 –

Tecnología de fabricación del cemento, Andrés Felipe Buitrago

13 –

Ahorro de Energía en la industria del cemento, Universidad Autónoma de Occidente -  
Universidad del Atlántico

14 –

Influencia de la temperatura del clínker sobre su molturabilidad, Z. POSPISIL, Prerov. Checoslovaquia

15 –

Asociación de Fabricantes de Cemento Portland, Argentina  
<http://www.afcp.org.ar/> (Visto el 12/05/16)

16 –

(CDRA, Construction and Demolition - Recycling association) <http://www.cdrecycling.org/>  
(Visto el 11/04/16)

17 –

Impactos en el medio ambiente producido por la explotación de las canteras en Cuba, Alexis Montes de Oca Risco (Visto el 12/05/16)

18 –

Properties and Microstructure of Eco-Cement Produced from Co-Sintered Washed Fly Ash and Waste Sludge, Kae-Long Lin, Kang-Wei Lo, Je-Lueng Shie, Bui Le Anh Tuan, Chao-Lung Hwang, Yu-Min Chang, 2016

19 –

Optimal Low Carbon Cement Production Via Co-Processing and Carbon Capture and Storage, October 2015

20 –

Benhelal E., Zahedi G., Shamsaei E. and Bahadori A. 2013 Journal of cleaner production 51 142-161

21 –

Agrupación de fabricantes de cementos de España (Officemen)  
<https://www.officemen.com/> (Visto el 12/04/16)

22 –

Hydraulic Cement: World Production, By Country [www.Indexmundi.com](http://www.Indexmundi.com)  
(Home/Minerals/Cement) (Visto el 12/04/16)

23 –

Davidovits, J 1999 "Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. "In Geopolymer 99' Second International Conference, Saint-Quentin, France, pp.9-39

24 –

Developments in porous, biological and geopolymer ceramics: a collection of papers presented at the 31st International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 21-21, 2007, Daytona Beach, Florida

25 –

Geopolymerization and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review

26 –

Davidovits, Geopolymers Chemistry and Applications, ed. J. Davidovits, Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France, 2008

27 –

J. Zhang, J. L. Provis, D. Feng and J. S. J. van Deventer, J. Hazard. Mater., 2008, 157, 587-598

28 –

E. R. Vance and D. Perera, Geopolymers for nuclear waste immobilisation, in Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications, ed. J. L. Provis and J. J. van Deventer, CRC Press, 2009, pp. 403-422

29 –

Provis, J.L Duxson P., and van Deventer, J. S. J., 2007, "Geopolymer technology and the search for a low-CO<sub>2</sub> alternative to concrete" In AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, United States, American Institute of Chemical Engineers, November 4-9

30 –

A. Palomo, A. Macías, M. T. Blanco and F. Puertas, Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, 1992, vol. 5, p. 505.

31 –

Fernández-Jiménez y Palomo, 2003, Fernández-Jiménez et al., 2006-1, Van Jaarsveld et al., 2003, Khale y Chaudhary, 2007, Hardjito et al., 2004, Catalfamo et al., 1997, GEOASH project

32 –

Davidovits, J. 1994. Properties of geopolymers cements. In: P. V. Krivenko (Eds.). Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes. Kiev, Ucraina. 131-149.

33 –

Phair J. W., Van Deventer J. S. J: Journal Mineral Engineering 14, 289, 2001

34 –

Bell, J.L.; Gordon, M.; Kriven, W.M. 2005. Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joints. Ceramic Engineering and Science Proceedings 26 (3), 407-413.

35 –

Davidovits, J.; Comrie, D. 1998. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposal. In: J. Davidovits and J. Orlinski (Eds.). Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymers '88. Compaigne, Francia. Volumen 1, 125-134.

36 –

Rangan, B. V.; Hardjito, D.; Wallah, S. E.; Sumajouw, D. M. J. 2005. Studies on fly ash-based geopolymer concrete. In J. Davidovits (Eds.). Proceeding of the World Congress Geopolymer. Saint-Quentin, Francia. 133-137.

37 –

J. Davidovits and M. Davidovics (1988) "Geopolymer room temperature ceramic matrix for composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 9, 842-853.

38 –

Khalil, M.Y.; Merz, E. 1994. Immobilization of intermediate-level wastes in geopolymers. *Journal of Nuclear Materials* 211, 141-148.

39 –

F. Frizon and C. Jousot Dubien, Patent publication no. US2010 0222204 A1, 2010) (E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J. M. Clacens and S. Rossignol, *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, 357, 1270-1278

40 –

P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat and F. Frizon, *Langmuir*, 2012, 28, 8502-8510

41 –

Bakharev, T. 2005-2. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research* 35 (6), 1224-1232.

42 –

Rapazote, J. G.; Laginhas, C.; Teixeira-Pinto, A. 2011. Development of building materials through alkaline activation of construction and demolition waste (CDW)-Resistance to acid attack. *Advances in Science and Technology* 69, 159-163.

43 –

F. G. M. Aredes, T. M. B. Campos, J. P. B. Machado, K. K. Sakane, G. P. Thim and D. D. Brunelli, *Ceram. Interfaces*, 2015, 41, 7302-7311

44 –

*RSC Adv.*, 2015, 5, 67814

45 –

M. L. Granizo, S. Alonzo, M. T. Blanco Varela and A. Palomo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, 225-231

46 –

Instituto del geopolímero. <https://www.geopolymer.org/science/scientific-means-of-investigation/> (Visto el 14/04/16)

47 –

Van Deventer, J.S.J.; Provis, J.L.; Duxson, P.; Lukey, G.C. 2007. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of Hazardous Materials A139* (3), 506-513.

48 –

Caijun Shi y A. Fernández-Jiménez, Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements, *ScienceDirect*, 11 de octubre de 2006. Consultado el 3 de octubre de 2007. P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo y J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *SpringerLink*, 19 de diciembre de 2006. Consultado el 3 de octubre de 2007.

49 –

M. Olivia and H. Nikraz, *Mater. Des.*, 2012, 36, 191-198

50 –

J. Davidovits, *J. Therm. Anal.*, 1991, 37, 1633-1656

51 –

Davidovits. 1982. US Patent. 4 349 386.

52 –

Van Jaarsveld, J.G.S.; Van Deventer, J.S.J.; Lorenzen, L. 1997. The potencial use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering* 10 (7), 659-669.

53 –

Fletcher, R.A.; MacKenzie, K.J.D.; Nicholson, C.L.; Shimada, S. 2005. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (9), 1471-1477.

54 –

Xu, H.; Van Deventer, J.S.J. 2002. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering* 15 (12), 1131-1139.

55 –

Phair y Van Deventer, 2002-1, Xu y Van Deventer, 2003-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-1, Van Jaarsveld et al., 1999, Van Jaarsveld et al., 2002, Swanepoel y Strydom, 2002

56 –

El caolín: composición, estructura, génesis y aplicaciones, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC

57 –

Sindhunata; Van Deventer, J.S.J.; Lukey, G.C.; Xu, H. 2006-1. Effect of curing temperature and silicate concentration on fly ash-based geopolymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 3559-3568

58 –

Palomo et al., 1999-1, Provis et al., 2005-1, Singh et al., 2005, Xu y Van Deventer, 2003-1, Van Jaarsveld y Van Deventer, 1999-1, Van Jaarsveld et al., 1999

59 –

Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. 2007-2. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research* 37, 1590-1597.

60 –

Bankowski et al., 2004-1, Bankowski et al., 2004-2, Wu y Sun, 2007, Swanepoel y Strydom, 2002, Van Jaarsveld et al., 1998, Cheng y Chiu, 2003, Xu y Van Deventer, 2003-1

61 –

Sofi et al., 2007, Yunsheng et al., 2007, Van Deventer et al., 2007, Fernández-Jiménez et al., 1999, Phair y Van Deventer, 2002-1, Cheng y Chiu, 2003

62 –

Komnitsas, K. 2011. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *Procedia Engineering* 21, 1023-1032

63 –

Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Palomo, A.; Van Deventer, J.S.J. 2007-1. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, 2917-2933.

64 –

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, J. 2006-2. Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators. *Materiales de Construcción* 56 (281), 51-65.

65 –

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering* 14 (3), 289-304.

66 –

Phair, J.W.; Van Deventer, J.S.J. 2002-2. Effect of silicate pH on the microstructural characteristic of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66, 121-143.

67 –

Kumar, S.; Kumar, R.; Alex, T.C.; Bandopadhyay, A.; Mehrotra, S.P. 2005. Effect of mechanically activated fly ash on the properties of geopolymer cement. In: Proceeding of the World Congress Geopolymer 2005. Saint-Quentin, Francia. 113-116.

68 –

Wang, K.; Shah, S.P.; Mishulovich. 2004. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders

69 –

Kovalchuck, G.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2008. Alkali activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. *Materiales de Construcción* 58 (291), 35-52.

70 –

Criado, M.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Sobrados, I.; Sanz, J. 2008. Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: <sup>29</sup>Si MAS-NMR Survey *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (1-3), 525-534.

71 –

Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, M. 2005-3. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* 35, 1204-1209.

72 –

Petroleum and Coal

<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/1organic/coal.html> (Visto el 18/06/16)

73 –

Norma ASTM C 618.

74 –

Building Green, I. Concrete, Fly Ash and Environment

75 –

Taylor, H.F.W. (2003): *Cement Chemistry* London: Thomas Telford

76 –

BP Statistical Review <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (Visto el 18/06/16)

77 –

<http://www.expansion.com/2014/06/27/empresas/energia/1403865457.html> (Visto el 18/06/16)

78 –

Anderson, M.; Jones, R.; McCarthy, M. 2008. Established uses of combustion residues. In: M. Cox, H. Nugteren and M. Janssen-Jurkovicová (Eds.). *Combustion Residues. Current, Novel and Renewable Applications*. Wiley and Sons Ltd. Chichester, England

79 –

ACCA [http:// www.aaa-usa.org](http://www.aaa-usa.org) (Visto el 23/05/16)

80 –

Cenizas Volantes de carbón y cenizas de hogar o escorias.  
<http://www.cedex.es/NR/rdonlyres/B01FDCCB-AC8E-4089-9699-FA6413FBEE7C/119905/CENIZASVOLANTESDECARBONYCENIZASDEHOGAR.pdf>

81 –

ECOBA <http://www.ecoba.com/ecobaccputil.html> (Visto el 23/05/16)

82 –

Annex to the ECOBA comments on the Communication from the Commission on Waste Strategy

83 –

ACCA <https://www.aaa-usa.org/Publications/Production-Use-Reports> (Visto el 23/05/16)

84 –

González, A.; Navia, R.; Moreno, N. 2009. Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications. *Waste Management and Research* 27, 976-987.

85 –

Iyer, R.S.; Scott, J.A. 2001. Power station fly ash-a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling* 31, 217-228.

86 –

Ahmaruzzaman, M. 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 327-363.

87 –

<http://antonuriarte.blogspot.com.es/2013/02/nuevas-centrales-de-carbon.html> (Visto el 20/5/16=)

88 –

Tsakiridis, P. (2012). Aluminium salt slag characterization and utilization.

89 –

Gil, A. (2006). Gestión de las escorias salinas de la segunda fusión del aluminio. 142-158.

90 –

Folleto BEFESA

([http://www.befesa.com/export/sites/befesa2014/resources/pdf/accionistas\\_e\\_inversores/informe\\_anual/2002/2002\\_4a.pdf](http://www.befesa.com/export/sites/befesa2014/resources/pdf/accionistas_e_inversores/informe_anual/2002/2002_4a.pdf))

91 –

Propuesta de alternativas de gestión de la escoria salina de la industria de aluminio en el Salvador, universidad de el Salvador, facultad de ingeniería y arquitectura, Patricia Idalia Chévez Aparicio, Gabriela Alejandra Rodríguez Pineda

92 –

García Serrada, C. (2002). Utilización de Paval como fillet de aportación para la fabricación de mezclas bituminosas en caliente. Carreteras: Revista técnica de la Asociación Española de la Carretera, 81-92.

93 –

Tayibi et al. (2005). Evolución de las propiedades mecánicas de un residuo de la metalurgia secundaria del aluminio estabilizado con yeso. Revista de metalurgia, Madrid, 280-285.

94 –

F.A. López et al. (2011). Hydrolysis and Heat Treatment of Aluminum Dust. Department of Materials Recycling, National Center for Metallurgical Research, Madrid.

95 –

Empleo de cenizas de cáscara de arroz como adiciones en mortero, Julián Salas, Percy Castillo, M<sup>a</sup> Isabel Sánchez de Rojas, Janer Veras, equipo de viviendas de bajo coste, Instituto E. Torroja (C.S.I.C.)

96 –

(Materiales de construcción. Vol. 36 nº 203 julio/agosto/septiembre 1986)

97 –

Kovalchuck, G.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. 2008. Alkali activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry. Materiales de Construcción 58 (291), 35-52.