UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE ARQUITECTURA

**APLICACIÓN INTEGRAL EN CONSTRUCCIÓN
DE MATERIALES ECO-EFICIENTES
CON INCORPORACIÓN DE CENIZAS DE BIOMASA**

TESIS DOCTORAL

IVELISSE JIMÉNEZ SERRANO

MADRID, 2016

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE ARQUITECTURA

**APLICACIÓN INTEGRAL EN CONSTRUCCIÓN
DE MATERIALES ECO-EFICIENTES
CON INCORPORACIÓN DE CENIZAS DE BIOMASA**

TESIS DOCTORAL

Autor:

Ivelisse Jiménez Serrano

Ingeniero Civil

Directores

Tutor

Ana María Guerrero Bustos

Doctor en Ciencias Químicas

Joaquín Francisco Antuña Bernardo

Doctor en Arquitectura

Gloria Pérez Álvarez-Quiñones

Doctor en Ciencias Físicas

MADRID, 2016

Tesis doctoral

Aplicación Integral En Construcción De Materiales Eco-Eficientes Con Incorporación De Cenizas De Biomasa

Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día de de 2016.

Presidente	D.	
Vocal	D.	
Vocal	D.	
Vocal	D.	
Suplente	D.	
Suplente	D.	

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis día de de 2016, en la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid.

Calificación:

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

*A Ana y Gloria,
por la confianza y que mas que directoras de tesis
han sido como mi familia*

*A mi madre y mi padre,
por el apoyo incondicional
a pesar de la distancia que supone este logro.*

*A mi adorable abuela,
por sus consejos y apoyo en la decisión
que comprende la realización de esta tesis doctoral.*

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Cementos y Reciclado de Materiales del Instituto Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (IETcc), del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Gracias a la beca JAE-Pre 2011 del CSIC por la formación y la ayuda económica para alcanzar este logro en este Instituto. Al proyecto PC10-39 dentro del plan PCTI de Asturias con título “Gestión y Aprovechamiento de Residuos Sólidos de la Combustión de Biomasa Forestal en una Caldera de Lecho Fluidizado” en el que colaboraron el IETcc, el INCAR y la empresa CEASA (grupo ENCE-Navia), y del que surgió el presente trabajo de investigación.

De forma especial quiero agradecer a mis dos directoras de tesis pertenecientes al grupo de investigación Materiales Eco-eficientes del departamento Cementos y Reciclado de Materiales, la Dra. Ana M^a Guerrero Bustos y la Dra. Gloria Perez Álvarez-Quiñones, por la confianza puesta en mí desde el minuto cero en que no nos conocíamos y solo intercambiábamos correos. Muchas gracias por el tiempo dedicado, así como el asesoramiento en la ejecución y elaboración de este trabajo, por ayudarme y estar presente en todo momento tanto en temas profesionales como personales.

Gracias al Dr. Omar I. Molina Blas por ser el enlace con mis Directoras de Tesis.

Quiero agradecer también a Jose, parte de nuestro grupo de investigación por la ayuda, el apoyo y las facilidades en la elaboración de toda la parte experimental en la presente tesis doctoral.

Gracias al Dr. Moisés Frías Rojas y a la Dra. M. Isabel Sánchez de Rojas Gómez por las facilidades concedidas para la realización del trabajo. A Maite por su colaboración en la Investigación y a Pascual por su asesoramiento, disponibilidad y ayuda en la realización de pastas y morteros de la presente tesis doctoral.

A todo el personal del Instituto, especialmente a la Unidad de Ensayos Físico-Químicos, la Unidad de Evaluación Técnica de Productos Innovadores (DIT), la Nave de Ensayos Mecánicos del Departamento de Construcción y nuestro Departamento de Cementos y Reciclado de Materiales, quiero extender mi más profundo agradecimiento por las facilidades, su ayuda y contribución en la realización de este trabajo de investigación. A mis compañeros en el Instituto, tanto a los que están como los que ya no están, por los buenos momentos compartidos y por la disponibilidad para cualquier duda, pregunta y ayuda.

A Wenzhong y Torsten, por acogerme en la Universidad del Oeste de Escocia para la realización de la estancia de 3 meses. Muchas gracias por el asesoramiento y el tiempo dedicado para los ensayos de durabilidad.

La memoria se presenta en la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid de la Universidad Politécnica de Madrid, perteneciente al Departamento de Estructuras bajo la tutela del Dr. Joaquín Antuña. Agradezco a la Escuela por la ayuda y la gestión de los documentos que envuelven la presente tesis doctoral y por las facilidades para los ensayos relacionados a las baldosas de mortero.

Por último, y no menos importante quiero expresar mi agradecimiento a todos mis amigos, a los que actualmente están lejos como a los que están cerquita, por el apoyo, las risas y la amistad en todos estos años. Muy especialmente quiero agradecer a Diego por su apoyo, amor, paciencia y comprensión en esta última etapa de la tesis. A mis padres Baltazar e Ivelisse, mis hermanos Aly y Balty, y mi familia, por todo el cariño, estímulo, apoyo y amor incondicional ofrecido durante todos estos años, sin los cuales no hubiera tenido lugar la conclusión de esta tesis doctoral.

Índice

Resumen	vii
Abstract	ix
Acrónimos	xi
Listado de Figuras	xiii
Listado de Tablas	xix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	23
1.1. Cenizas de combustión de biomasa forestal	23
1.2. Valorización de residuos por vía hidrotermal	29
1.3. Materiales de construcción base-cemento eco-eficientes	31
1.4. Aplicaciones.....	35
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	39
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	43
3.1. Materiales de partida	44
3.1.1. Ceniza de Biomasa (CB)	44
3.1.2. Cemento, arena y agua	44
3.2. Técnicas de caracterización	45
3.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)	45
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	46
3.2.3. Análisis térmico (TG/ATD/DSC)	47

3.2.4.	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.2.5.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ . Área superficial BET	49
3.2.6.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX).....	50
3.2.7.	Espectroscopía de emisión con plasma acoplado por inducción (ICP).....	51
3.3.	Ensayos de lixiviación.....	51
3.4.	Activación de la ceniza: Tratamiento hidrotermal	52
3.5.	Ensayos de caracterización de cementos eco-eficientes.....	54
3.5.1.	Disolución saturada de cal (DSC).....	54
3.5.2.	Ensayos de pastas y morteros en estado fresco.....	55
3.5.2.1.	Homogenización del material cementante (mc)	55
3.5.2.2.	Amasado y composición de materiales base-cemento.....	56
3.5.2.3.	Consistencia normal	56
3.5.2.4.	Tiempo de fraguado.....	57
3.5.2.5.	Estabilidad de volumen.....	58
3.5.2.6.	Escurrecimiento	58
3.5.3.	Propiedades físicas de pastas y morteros en estado endurecido.....	59
3.5.3.1.	Dureza de superficie	59
3.5.3.2.	Calor de hidratación	61
3.5.3.3.	Retracción.....	61
3.5.4.	Propiedades mecánicas de pastas y morteros en estado endurecido	62
3.5.4.1.	Resistencias a flexotracción y compresión	62
3.5.4.2.	Determinación del módulo de elasticidad a compresión.....	64
3.5.4.3.	Determinación de la resistencia al desgaste por abrasión y al deslizamiento.	65
3.5.4.4.	Determinación de la resistencia al impacto	66
3.5.4.5.	Determinación de la adherencia al acero	66
3.5.4.6.	Ensayo de extracción de la fase acuosa de los poros ("Pore- pressing").....	68
3.5.5.	Ensayos de durabilidad.....	69
3.5.5.1.	Método Koch-Steinegger.....	69

3.5.5.2.	Propiedades de transporte	70
3.5.5.2.1.	Permeabilidad al oxígeno.....	70
3.5.5.2.2.	Absorción capilar al agua	71
3.5.5.2.3.	Coeficiente de difusión de cloruros.....	72
3.5.5.3.	Resistividad de la superficie.....	73
CAPÍTULO 4.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA.....	77
4.1.	Cemento y Ceniza de Biomasa (CB).....	78
4.1.1.	Composición Química.....	78
4.1.2.	Difracción de rayos X (DRX)	79
4.1.3.	Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TG/ATD).....	80
4.1.4.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	81
4.1.5.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ . Área Superficial BET.....	82
4.2.	CB: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis por Energías Dispersivas (EDX).....	82
4.3.	Lixiviación de la CB.....	83
4.4.	Arena Normalizada CEN EN 196-1	86
4.5.	Agua de amasado	86
CAPÍTULO 5.	ACTIVACIÓN DE CB POR VÍA HIDROTERMAL.....	89
5.1.	Tratamiento Hidrotermal.....	90
5.1.1.	Medio KOH.....	90
5.1.2.	Medio NaOH	94
5.2.	Optimización del TH.....	101
CAPÍTULO 6.	DISEÑO DE MATRICES DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES.....	109
6.1.	Estudio de Propiedades Puzolánicas	110
6.2.	Estudio de Cementos Eco-eficientes	116
6.2.1.	Matrices de estudio	116
6.2.2.	Propiedades físicas de las pastas de cemento eco-eficiente.....	117
6.2.3.	Propiedades mecánicas	119
6.2.4.	Microestructura de las matrices de pasta de cemento eco-eficiente.....	120
CAPÍTULO 7.	PROPIEDADES DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES.....	127
7.1.	Propiedades de pastas de cemento eco-eficientes	128

7.1.1.	Dureza de la superficie.....	128
7.1.2.	Calor de hidratación.....	128
7.2.	Propiedades de morteros eco-eficientes.....	132
7.2.1.	Propiedades físicas.....	132
7.2.2.	Propiedades mecánicas	133
7.3.	Durabilidad de cementos eco-eficientes	135
7.3.1.	Estabilidad dimensional.....	135
7.3.2.	Comportamiento mecánico en medios agresivos: método de Köch-Steinegger	137
7.3.3.	Propiedades de transporte.....	142
7.3.4.	Resistividad eléctrica.....	146
CAPÍTULO 8.	APLICACIÓN DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES	151
8.1.	Aplicación en baldosas de mortero eco-eficiente	152
8.2.	Viabilidad de aplicación estructural	156
8.3.	Estudio de la sustitución máxima de cemento por CB en matrices base-cemento eco-eficientes.	161
8.3.1.	Evaluación de capacidad de lixiviación-inmovilización de las matrices eco-eficientes.....	165
CAPÍTULO 9.	CONCLUSIONES / CONCLUSIONS.....	173
9.1.	Viabilidad de valorización de cenizas de biomasa forestal en nuevos materiales base-cemento.....	173
9.2.	Estudio multi-escalar de los nuevos materiales base- cemento eco-eficientes ...	175
9.3.	Aplicación integral en construcción de los nuevos materiales.....	176
CAPÍTULO 10.	REFERENCIAS	185
ANEXO 1.	FICHAS JCP DE DRX EMPLEADAS.....	195
ANEXO 2.	CURVAS DEL ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LAS PROBETAS DE PASTA DE CEMENTO.	219
ANEXO 3.	RESISTENCIAS A FLEXOTRACCIÓN DE LAS PASTAS PARA LA EVALUACIÓN DE IKS.	229
ANEXO 4.	TABLA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES DE LA FAP DE LAS PASTAS DE CEMENTO.	231

ANEXO 5. CURVAS DE DESPLAZAMIENTO EN RELACIÓN A LA FUERZA DE TRACCIÓN DEL ENSAYO DE ADHERENCIA AL ACERO.	233
ANEXO 6. TABLA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES DE LA LIXIVIACIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO.	237
ANEXO 7. TABLA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PASTA DE CEMENTO DESPUES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.	241

Resumen

El empleo de biomasa como combustible para la generación de bio-energía va en aumento en la actualidad, debido a su impacto medioambiental nulo en cuanto a las emisiones de CO₂. Por lo tanto la generación de cenizas de biomasa, residuo de la producción de esta energía, constituye un problema medioambiental con un claro impacto social y económico. Este tipo de ceniza tiene contenidos en óxidos que la hacen atractiva para su empleo como sustituto parcial del cemento Portland, lo cual proporciona una salida eco-eficiente a este residuo, reduciendo al mismo tiempo la emisión de gases de efecto invernadero asociada a la fabricación del cemento.

Esta investigación se centra en el desarrollo de nuevos e innovadores materiales base-cemento eco-eficientes que incorporan ceniza de biomasa para su aplicación integral en construcción. Para ello, se emplea una ceniza de biomasa (CB) procedente de un combustor de lecho fluidizado, cuya biomasa de combustión es principalmente restos de corteza de eucalipto, suministrada por el grupo ENCE-Navia (Asturias).

El trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral, tiene como primera fase la caracterización de esta ceniza y el análisis de viabilidad de su valorización en materiales base-cemento. Dentro de este análisis, se propone la activación de la ceniza CB mediante tratamiento hidrotermal (TH) en diferentes condiciones de medio activante, temperatura y tiempo de proceso, con el objetivo de favorecer la formación de fases hidratadas que potencien la valorización de la ceniza en el campo de los materiales de construcción. Como fase hidratada de interés se obtiene la fase tobermorita ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$), precursora del gel C-S-H, responsable del desarrollo de resistencias mecánicas en los materiales base-cemento. El proceso de TH se optimiza para la síntesis más eficiente de esta fase.

El estudio posterior de las propiedades mecánicas y micro-estructurales de pastas de cemento eco-eficientes que incorporan la ceniza CB y la ceniza tratada

hidrotermalmente, CB-TH, confirma una mayor viabilidad de incorporación de la ceniza CB como sustituto parcial del cemento Portland.

Como siguiente paso en el desarrollo de estos innovadores materiales base-cemento eco-eficientes se amplía el estudio multi-escalar de los materiales que incorporan CB mediante diferentes ensayos físico-mecánicos y de durabilidad. Los resultados indican que la presencia de la ceniza de biomasa no tiene efectos negativos sobre las propiedades físicas de los morteros eco-eficientes estudiados. Sin embargo, la adición de CB proporciona una mejor durabilidad del material al producir modificaciones de la microestructura que dificultan el transporte de agentes agresivos. Por otro lado, los morteros con un 10 y 20% de sustitución parcial de cemento por la ceniza de biomasa CB (CB-10 y CB-20) presentan una resistencia a compresión de 53.3 y 50.5 MPa a 28 días de curado, respectivamente. Estos morteros son comparables con un cemento Portland tradicional tipo CEM I de clase de resistencia 42.5 R.

Por último, y con el fin de proporcionar la apertura de estos nuevos cementos eco-eficientes al mercado en el campo de los materiales de construcción, se estudian propiedades concretas relacionadas con diferentes tipos de aplicaciones. Concretamente se estudian en detalle las propiedades relativas a la aplicación en baldosas de mortero y los resultados indican unas prestaciones del material eco-eficiente con incorporación de CB similares o mejoradas con respecto al cemento Portland. Se analiza también la viabilidad de aplicación estructural de los cementos eco-eficientes desarrollados mediante el estudio de la adherencia al acero, que resulta similar a la del material de referencia. En cuanto a los resultados de extracción y caracterización de la fase acuosa de los poros, en todas las matrices eco-eficientes se obtiene un pH que garantiza la pasivación de la armadura. Sin embargo, el alto contenido en cloruros de dicha fase acuosa sugiere la conveniencia de realizar un análisis más detallado para la aplicación de los nuevos materiales eco-eficientes en hormigón armado.

Se comprueba que todas las matrices que incorporan CB en porcentajes entre un 10 y un 90%, se pueden considerar adecuadas como nuevos materiales de construcción más eco-eficientes en aplicaciones con distintos niveles de exigencias mecánicas y sin problemas ambientales asociados con procesos de lixiviación.

Con el presente trabajo de investigación se completan los objetivos iniciales de la tesis, con la obtención de nuevos e innovadores materiales base-cemento eco-eficientes que incorporan cenizas de biomasa (CB) con aplicación integral en el campo de la construcción.

Abstract

The use of biomass as a fuel for the generation of bio-energy is increasing nowadays, due to its zero environmental impact in terms of CO₂ emissions. Therefore the generation of biomass ash, a by-product of this energy, is an environmental problem with a clear social and economic impact. This type of ash contains oxides that make it attractive to be used as a partial replacement of Portland cement, providing an eco-efficient solution to this residue, while reducing the emission of greenhouse gases associated with the production of cement.

The present research is focused on the development of new and innovative eco-efficient cement-based materials that incorporate biomass ash for their comprehensive application in construction. For this purpose a biomass ash (CB) is used from a fluidized bed forest combustor mainly fed with the bark of eucalyptus trees, provided by the ENCE-Navia (Asturias) group.

The work includes in the first stage the characterization of the raw materials and the analysis of viability of their valorization in cement-based materials. Within this analysis, the activation of the ash is proposed by hydrothermal treatment (HT) in different conditions of activation medium, temperature and process duration, aiming an enhanced formation of hydrated phases to improve the ash valorization in the construction materials field. As an interesting hydrated phase, the tobermorite ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$) is obtained from the process. This phase is considered as a precursor of the gel C-S-H, responsible for the development of mechanical strength in cement-based materials. HT process is optimized for the most efficient synthesis of tobermorite.

The analysis of mechanical and microstructural properties of eco-efficient cement pastes incorporating CB ash and hydrothermally treated ash, CB-TH, confirms an improved

viability of incorporation of CB ash as a partial replacement for Portland cement in the case.

As a next step in the development of these innovative eco-efficient cement-based materials, a multiscale study of the materials that incorporate CB by different physical-mechanical and durability tests is carried out. The results indicate that the presence of biomass ash does not give rise to negative effects on the physical properties of the eco-efficient mortars analyzed. Nevertheless, the addition of CB produces a better durability performance due to microstructural modifications that hinder the transport of aggressive agents through the material. Moreover, mortars with a 10% and 20% of partial substitution of cement by the CB biomass ash (CB-10 and CB-20) show a compressive resistance of 53.3 and 50.5 MPa at 28 days of curing, respectively. These mortars are comparable to an ordinary Portland cement type CEM I with a resistance class of 42.5R.

Finally, and in order to provide the opening of these new eco-efficient cement to the market in the field of construction materials, certain properties specifically related to different types of applications are studied. Among these, the properties concerning the application in mortar tiles are analyzed and the results indicate a similar, or even better performance of the eco-efficient mortar that incorporates CB, with respect to Portland cement. The viability of structural application of the developed eco-efficient cement is also performed considering the study of the adhesion to steel, with results similar to those of the reference material. Regarding the results of extraction and analysis of the aqueous phase of the pores, a pH value guaranteeing reinforcement passivation is obtained for all the eco-efficient matrices. However, high chloride content is obtained suggesting the suitability of a more detailed study to evaluate the application of these new eco-efficient materials in reinforced concrete.

It is established that all the matrices incorporating CB in percentages between 10 and 90% may be considered adequate as new more eco-efficient construction materials in applications with different levels of mechanical demand and without environmental problems associated to leaching processes.

In this research the initial objectives of the thesis are fulfilled by obtaining new and innovative eco-efficient cement-based materials that incorporate biomass ashes (CB) with comprehensive application in the construction field.

Acrónimos

CB	Ceniza de Combustión de Biomasa Forestal
TH	Tratamiento Hidrotermal
CB-TH	Ceniza de Combustión de Biomasa Forestal Tratada Hidrotermalmente
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
CV	Cenizas Volantes del carbón
CIRSU	Cenizas de la Incineración de Residuos Sólidos Urbanos
SCM	“Supplementary Cementitious Materials”
HS	Humo de Sílice
MK	Metacaolín
CEM I	Cemento Portland de clase I
mc	mezcla cementante
FAP	Fase Acuosa de Poros
IKS	Índice de Koch-Steinegger
PF	Pérdida al Fuego
CE	Conductividad Eléctrica

Normalización

UNE	Una Norma Española
EN	Normas Europeas
CEN	Comité Europeo de Normalización
ISO	Organización Internacional para la Estandarización
EHE	Instrucción Española de Hormigón Estructural
RD	Real Decreto

Técnicas de Caracterización

FRX	Fluorescencia de Rayos X
DRX	Difracción de Rayos X
TG	Análisis Termogravimétrico

ATD	Análisis Térmico Diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
IR	Espectroscopía Infrarroja
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDX	Análisis por Energía Dispersiva
ICP	Plasma Acoplado Inductivamente
OES	Espectroscopia de Emisión Óptica
AES	Espectroscopia Emisión Atómica
MS	Espectroscopia de Masa
RIE	Espectroscopia de Grabado Iónico Reactivo
DSC	Disolución Saturada de Cal

Instituciones

IETcc	Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
ETSAM	Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid
INCAR	Instituto Nacional del Carbón

Listado de Figuras

Figura 1.1. Consumo de energía primaria en el año 2014 en España [5].....	24
Figura 1.2. Emisión neutra de CO ₂ [9].	26
Figura 1.3. Esquema de la caldera de parrilla [6].	27
Figura 1.4. Esquema de la caldera de lecho fluidizado.	27
Figura 1.5. Esquema de la gestión y el proceso productivo de la empresa.....	29
Figura 1.6. Proceso de fabricación del cemento Portland [35].....	32
Figura 1.7. Cementos comunes según EN 197-1 [40].....	33
Figura 3.1. Aspecto de la ceniza CB.	44
Figura 3.2. Aspecto del cemento Portland CEM I 42.5 R.	44
Figura 3.3. Esquema del proceso que da lugar al espectro de fluorescencia de rayos X.	45
Figura 3.4. Esquema de los distintos tipos de vibración de los átomos en los enlaces.....	48
Figura 3.5. Ensayo de lixiviación en tres medios y agitación continua.	52
Figura 3.6. Proceso hidrotermal.	53
Figura 3.7. Procedimiento del TH empleado en presente trabajo.....	54
Figura 3.8. Túrbula para la homogenización de material con peso < 1 kg.....	55
Figura 3.9. Túrbula para la homogenización de material con peso > 5 kg.....	56
Figura 3.10. Amasadora de mortero y pasta, norma EN 196-1.	56
Figura 3.11. Aparato Vicat manual.	57
Figura 3.12. Aparato Vicat automático.....	57
Figura 3.13. Agujas de Le Chatelier en los distintos medios.....	58
Figura 3.14. Procedimiento para la determinación del escurrimiento/consistencia.	58
Figura 3.15. Compactadora para probetas de morteros 40 × 40 × 160 mm.	59

Figura 3.16: Equipo para medir dureza de la superficie.....	60
Figura 3.17: Durómetro y base del ensayo.....	60
Figura 3.18: Aspecto de una probeta por las dos caras tras el ensayo de dureza.....	61
Figura 3.19. Probetas en (a) ambiente de laboratorio y (b) en agua.....	62
Figura 3.20. Comparador longitudinal utilizado para evaluar retracción por secado/hinchamiento en agua.....	62
Figura 3.21. Equipo utilizado para determinar: (a) resistencias a flexotracción y (b) resistencias compresión.....	63
Figura 3.22. Probetas de mortero 40 × 40 × 160 mm recién compactadas.....	63
Figura 3.23. Equipo utilizado para la medida de resistencias a flexión de baldosas.....	64
Figura 3.24. Probetas y galgas extensiométricas utilizadas para la determinación del módulo elástico a compresión.....	64
Figura 3.25. Equipo utilizado para determinar la resistencia al desgaste por abrasión de baldosas.....	65
Figura 3.26. Equipo utilizado para determinar el deslizamiento en baldosas.....	65
Figura 3.27. Equipo utilizado para determinar la resistencia al impacto de baldosas.....	66
Figura 3.28. Probetas de mortero con barra embebida para determinación de adherencia al acero.....	67
Figura 3.29. Sistema de ensayo de arrancamiento (en inglés “pull-out”).....	67
Figura 3.30. Extracción de la fase acuosa de los poros por el método de “pore-pressing”.	68
Figura 3.31. Sistema de exposición de probetas a diferentes ambientes agresivos.....	69
Figura 3.32: Equipo de medida de la Permeabilidad al Oxígeno	70
Figura 3.33. Disposición de las probetas en el ensayo de absorción capilar.....	72
Figura 3.34: Sistema utilizado para el ensayo de "CTH Rapid Test". a. Funda de goma tubular; b. Solución anolítica; c. Ánodo; d. Muestra; e. Solución catódica; f. Cátodo; g. Soporte plástico; h. Caja de plástico	73
Figura 3.35: Instrumento utilizado para determinar la resistividad eléctrica.....	74
Figura 4.1. Difractograma de rayos X de CB y CEM I:	79
Figura 4.2. Curvas pérdida de peso y flujo de calor de CB (a) y CEM I (b).....	80
Figura 4.3. Espectros de transmitancia en infrarrojo de CB y CEM I.....	81
Figura 4.4. Distribución del tamaño de poros de CB y CEM I.....	82
Figura 4.5. Imágenes de SEM de la CB y espectros EDX correspondientes al punto marcado con asterisco en cada imagen.....	83
Figura 5.1.Difractograma de Rayos X de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones:	90
Figura 5.2. Espectros de transmisión en infrarrojo de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones.....	91

Figura 5.3. Curvas de pérdida de peso y flujo de calor de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones.....	93
Figura 5.4. Superficie específica BET-N ₂ y volumen de microporo de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones.....	94
Figura 5.5. Difractograma de Rayos X de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones:	95
Figura 5.6. Espectros de absorción en infrarrojo de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones.	96
Figura 5.7. Curvas de pérdida de peso y flujo de calor de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones.	98
Figura 5.8. Superficie específica BET-N ₂ y volumen de microporo de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones.	99
Figura 5.9. Imágenes SEM y espectros EDX de la CB después del TH en NaOH 0.5 M (a y b) y 1.0 M (c y d).....	100
Figura 5.10. Difractograma de rayos X de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción:.....	101
Figura 5.11: Espectros de transmitancia en infrarrojo de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción.	102
Figura 5.12: Curva de pérdida de peso y flujo de calor de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción.....	103
Figura 5.13: Superficie específica BET-N ₂ de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción.....	104
Figura 6.1. % Cal fijada por la ceniza CB y la ceniza CB-TH a diferentes tiempos de reacción con disolución saturada de cal.	110
Figura 6.2. Difractograma de Rayos X del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB y CB-TH a diferentes tiempos de reacción:	111
Figura 6.3. Espectros de absorción en infrarrojo del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB y CB-TH a diferentes tiempos de reacción.	113
Figura 6.4. Curvas de pérdida de peso y flujo de calor del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB y CB-TH a diferentes tiempos de reacción.	114
Figura 6.5. Imágenes SEM y espectros EDX del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB a 28 días de reacción.....	115
Figura 6.6. Imágenes SEM y espectros EDX del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB-TH a 28 días de reacción.	115
Figura 6.7. Superficie específica BET-N ₂ de las mezclas cementantes de estudio.	118
Figura 6.8. Resistencias a compresión de las pastas de cemento a diferentes edades de curado.	119
Figura 6.9. Difracción de rayos X de las pastas de cemento a diferentes edades de curado:	121

Figura 6.10. Distribución de tamaño de poros de las pastas a diferentes tiempos de curado.	123
Figura 7.1. Representación esquemática de la evolución del calor en la hidratación del cemento [98].	129
Figura 7.2. Flujo del calor de hidratación de las pastas de cemento a temperatura ambiente.....	130
Figura 7.3. Calor de hidratación de las pastas de cemento a temperatura ambiente.	131
Figura 7.4. Resistencias a compresión de los morteros.	133
Figura 7.5. Resistencias a flexo-tracción de los morteros.	134
Figura 7.6. Probetas de mortero después del ensayo del modulo elástico.	135
Figura 7.7. Variación en longitud con el tiempo de los morteros sometidos a dos ambientes: aire y agua.	136
Figura 7.8. Resistencias a compresión de las pastas expuestas a diferentes ambientes.	137
Figura 7.9. Índice de Köch-Steinegger de las pastas expuestas a diferentes ambientes.	138
Figura 7.10. Aspecto de probetas después de 91 días de exposición a diferentes ambientes: agua (a, e, i), agua de mar (b, f, j), sulfatos (c, g, k) y cloruros (d, h, l). ...	139
Figura 7.11. Difractograma de rayos-X de las pastas expuestas a diferentes ambientes.	140
Figura 7.12. Superficie específica BET-N ₂ de las pastas después de ser expuestas a diferentes ambientes por 56 días.	141
Figura 7.13. Distribución de volumen de poros de las pastas después de ser expuestas a diferentes ambientes por 56 días.	142
Figura 7.14. Ganancia en peso de las muestras en el ensayo de absorción capilar.	144
Figura 7.15. Probetas de morteros después de 11 días del ensayo absorción capilar: CB-0 (a), CB-10 (b) y CB-20 (c).	144
Figura 7.16. Probetas después del “CTH rapid method”: CB-0 (a), CB-10 (b) y CB-20 (c).	145
Figura 7.17. Resistividad de la superficie de los morteros.	146
Figura 7.18. Resistividad relativa de los morteros que contienen CB con respecto a CB-0.	147
Figura 8.1. Baldosas de mortero 250 × 250 × 40 mm en molde.	152
Figura 8.2. Baldosas de mortero en balsa de agua.	152
Figura 8.3. Resistencias a flexión y modulo de Young de baldosas de mortero.	153
Figura 8.4. Probeta sometida al ensayo de deslizamiento.	154
Figura 8.5. Corte de baldosas de 300 × 300 × 20 mm.	155
Figura 8.6. Baldosa de mortero ensayada para obtener la resistencia a la abrasión.	155
Figura 8.7. Baldosa de mortero tras el ensayo de resistencia al impacto.	156

Figura 8.8. pH (a) y conductividad (b) de la FAP en las matrices de estudio.....	157
Figura 8.9. Concentración de los álcalis Na ⁺ (a) y K ⁺ (b) en la FAP de las matrices de estudio.....	159
Figura 8.10. Concentración de cloruros en la FAP de las matrices de estudio.	159
Figura 8.11. Sección de probeta después del ensayo de adherencia.....	160
Figura 8.12. Evolución de las Resistencias mecánica a compresión (R _c) y flexotracción (R _f) de las probetas CB con el tiempo de curado.	163
Figura 8.13. Correlación entre los valores de R _c con el porcentaje de sustitución de CB en las matrices diseñadas	164
Figura 8.14. pH y conductividad eléctrica de los eluatos en relación a los datos iniciales de los medios lixiviantes.....	166
Figura 8.15. Concentración de sodio en los eluatos después de la lixiviación.....	167
Figura 8.16. Concentración de aluminio y azufre en los eluatos después de la lixiviación.	168
Figura 8.17. Concentración de metales de transición en los eluatos en medio básico (MB), medio neutro (MN) y medio ácido (MA) después de la lixiviación.....	168
Figura 8.18. Concentración de cloruros en los eluatos después de la lixiviación.....	170

Listado de Tablas

Tabla 1.1. Distintas clasificaciones de la red poros de los materiales base-cemento endurecido [44].	34
Tabla 4.1. Composición química del cemento y de CB en porcentaje de masa.	78
Tabla 4.2. Conductividad eléctrica y pH de los medios lixiviantes y eluatos.	84
Tabla 4.3. Concentración de metales alcalinos presentes en los eluatos de los distintos medios, [mg/L].	84
Tabla 4.4. Concentración de metales de transición presentes en los eluatos de los distintos medios, [mg/L].	85
Tabla 4.5. Concentración de metaloides y no metales presentes en los eluatos de los distintos medios, [mg/L].	85
Tabla 4.6. Límites de granulometría en muestra de 1350 ± 5 g de arena normalizada CEN EN 196-1.	86
Tabla 4.7. pH y conductividad eléctrica del agua des-ionizada.	86
Tabla 6.1. Nomenclatura empleada para las matrices con diferentes porcentajes de sustitución.	117
Tabla 6.2. Propiedades físicas de las pastas de cemento	117
Tabla 6.3. Pérdida de peso de las pastas de cemento a diferentes edades de curado.	122
Tabla 7.1. Dureza de superficie de las pastas con CB.	128
Tabla 7.2. Consistencia de los diferentes morteros.	132
Tabla 7.3. Densidad de los diferentes morteros a los 28 días de curado.	133
Tabla 7.4. Módulo elástico de los morteros a los 28 días de curado.	135
Tabla 7.5. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno de los morteros a los 28 días de curado.	143
Tabla 7.6. Coeficiente de absorción capilar en morteros a los 28 días.	143

Tabla 7.7. Coeficiente de de migración de cloruros “non-steady-state” en morteros a los 28 días.	145
Tabla 8.1. Propiedades de las baldosas de mortero eco-eficiente.....	154
Tabla 8.2. Fuerza de tracción y deslizamiento	161
Tabla 8.3. Nomenclatura empleada para diferentes porcentajes de sustitución.	162
Tabla 8.4. Composición química en porcentaje de óxidos del cemento y la CB de partida.	165

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Tanto el crecimiento demográfico, como el desarrollo industrial y tecnológico, van asociados al incremento de materiales residuales. La buena gestión de estos residuos es de gran importancia y por ello, con el fin de transformar a España y a la Unión Europea en una “sociedad de reciclado” [1], se están llevando a cabo iniciativas que permiten su valorización y reutilización. Entre las posibilidades de reutilización que se le dan a los materiales residuales es habitual su incorporación al sector de los materiales de construcción [2, 3], como sustituto parcial o total del cemento. De esta manera se consiguen a un tiempo dos objetivos: por un lado, evitar el depósito del residuo en vertedero y por otro lado, una reducción del consumo de cemento. Este último aspecto tiene además como consecuencia una importante reducción de las emisiones de CO₂ [4] que constituyen el principal problema medioambiental de la industria cementera.

Dentro de este contexto, en este trabajo de investigación se estudian materiales eco-eficientes, obtenidos mediante la incorporación al cemento de cenizas de biomasa, y con propiedades adecuadas para su aplicación en el campo de la construcción, de acuerdo con la Instrucción Española de Hormigón Estructural (EHE):

“...podrán utilizarse aquellos cementos que cumplan las siguientes condiciones: ser conformes con la reglamentación específica vigente, cumplan las limitaciones de uso establecidas, y pertenezcan a la clase resistente 32.5, o superior.”

1.1. Cenizas de combustión de biomasa forestal

Uno de los principales conceptos que se ven afectados, tanto por el crecimiento demográfico como por el desarrollo industrial y tecnológico, es el suministro de energía.

Europa cuenta con diferentes fuentes de energía, que pueden ser divididas en tres categorías: por combustibles fósiles, fuentes renovables y de origen nuclear. En el año 2014, la energía primaria de combustible fósil representó un 72.2% de la energía total en España, la de origen nuclear un 12.6% y la energía renovable un 15.0%, como se observa en la Figura 1.1 [5].

Figura 1.1. Consumo de energía primaria en el año 2014 en España [5].

Cabe destacar por tanto, que la principal fuente de energía son los *combustibles fósiles* que provienen del petróleo, gas natural o carbón. Este tipo de energía, conduce a problemas medioambientales como la progresiva contaminación debido a gases de efecto invernadero y la explotación de estos recursos naturales. Por otro lado, Europa cuenta con una alta dependencia del suministro de uranio para la obtención de *energía nuclear* mediante la fisión y fusión nuclear. Este tipo de energía garantiza un daño menor al medioambiente, ya que no produce CO₂ y evita el uso de combustibles fósiles, pero produce desechos radioactivos de muy difícil eliminación y puede ocasionar graves catástrofes medioambientales en caso de accidentes.

La continua contaminación por estas fuentes de energía tradicionales ha promovido el desarrollo de fuentes alternativas de *energía renovable*. En comparación con el año 2013, la energía renovable se incrementó 3 decimas en el 2014, representando un 15.0% de la energía total en España (14.7% en 2013). La energía renovable proviene de la energía que se obtiene de fuentes naturales inagotables y a las que se puede recurrir de manera permanente, ya que son capaces de regenerarse naturalmente. Su impacto

medioambiental es nulo en cuanto a la emisión de CO₂. Las fuentes de energía renovables pueden dividirse en:

- No contaminantes. Entre otras:
 - El sol (energía *solar* que se recoge con paneles fotovoltaicos)
 - El agua (energía hidráulica mediante represas)
 - El viento (energía *eólica* mediante aerotransformadores)
 - La tierra (energía *geotérmica* que proviene del calor interno de la Tierra)
- Contaminantes
 - La biomasa (bio-energía que se obtiene mediante la transformación química de la materia orgánica)

Las cenizas en las que se centra la presente investigación provienen de la *bio-energía*, que se obtiene a partir de la combustión de biomasa. La biomasa incluye todo tipo de materiales que, de forma directa o indirecta, son derivados de la reacción de fotosíntesis que almacena la energía solar como energía química. Toda esta materia, al descomponerse o al degradarse, libera la energía contenida en ella, por lo que se puede considerar como energía renovable.

Las fuentes posibles de biomasa para su combustión son [6]:

- Residuos de:
 - Agricultura (ej. ramas, restos de cultivos leñosos)
 - Forestal (ej. ramas, copas de árboles, resto de podas y cosechas)
 - Industria de la madera (ej. cortezas, aserrín, virutas, restos de madera)
 - Industria de procesamiento de alimentos (ej. huesos de aceitunas, semillas, cascaras)
- Cultivos energéticos (cultivos destinados exclusivamente a la obtención de bio-energía, de especies vegetales de escasa aplicación para la vida cotidiana pero eficaces en la producción de bioenergía)
- Desechos de madera (residuos de procesos industriales; ej. madera de demolición, residuos de fibras de tableros)

Actualmente, la bio-energía se produce principalmente a partir de madera y residuos de madera (64%), seguido de residuos sólidos urbanos (RSU) (24%), residuos agrícolas (5%) y gases de vertederos (5%) [7].

A pesar de considerarse una energía contaminante debido a la emisión de partículas sólidas, es más limpia que las energías tradicionales de combustible fósil. Presenta la ventaja de que permite generar una gran cantidad de energía y, al provenir de residuos que no pueden ser re-utilizados, constituye una alternativa energética muy atractiva. De hecho, la bio-energía es la energía renovable de mayor crecimiento por ser considerada como fuente de combustible con CO₂ neutro y respetuosa con el medio ambiente. Esto es debido a que en la combustión de la biomasa se libera el CO₂ que fue previamente

absorbido por ésta, como se representa en la Figura 1.2. La bio-energía representa un 4.9% de la energía total de España [5] y un 8.4% de la energía total de consumo en Europa [8].

Figura 1.2. Emisión neutra de CO₂ [9].

El proceso de producción de energía a partir de la biomasa es una cadena de etapas interconectadas: suministro del combustible de biomasa, conversión de energía, utilización de energía, eliminación o reciclaje de residuos. La fuente de biomasa debe cumplir los requisitos de calidad que le imponga la planta de combustión en cada caso.

La combustión es un proceso químico de oxidación de los componentes de la biomasa (combustible) a alta temperatura y en presencia de oxígeno para la generación de energía eléctrica y térmica. Existen diferentes tecnologías de combustión, estas se pueden dividir en:

- Combustión de parrilla
- Combustión de lecho fluidizado
- Combustión de biomasa pulverizada

El principio de las *calderas de parrillas* se esquematiza en la Figura 1.3. Como se puede observar, el horno de parrilla se basa en el avance longitudinal de la biomasa sobre la parrilla donde se va quemando hasta que completa la combustión. El movimiento de la biomasa se consigue por partes móviles, inclinación o vibración. Este avance se divide en tres etapas en las que se lleva a cabo el secado, la gasificación y la combustión.

Figura 1.3. Esquema de la caldera de parrilla [6].

Dentro de las calderas de parrilla, se pueden distinguir cuatro tipos de tecnologías: barras longitudinales, barras transversales, rodillos y alimentación invertida. Cada una de estas tecnologías tiene sus ventajas y desventajas, dependiendo de la materia prima empleada como combustible [6, 10], por lo que es importante la selección y planificación adecuada. El horno de parrillas es apropiado para biomasa con alto contenido en humedad, tamaños de partículas variables y alto contenido de ceniza [6].

En cuanto a la *caldera de lecho fluidizado*, consiste en quemar el combustible de biomasa en suspensión de gas y material de lecho perfectamente mezclados (Figura 1.4). El aire primario de combustión es el de fluidización que entra por la parte inferior. Se puede introducir un aire secundario y terciario por encima del combustible. En función de la velocidad del fluidizado se hace la distinción entre lecho burbujeante (0.2-2 m/s) y lecho fluidizado circulante (3-6 m/s). La temperatura de calor se mantiene baja, 800-900°C, para prevenir la sinterización de las cenizas en el lecho.

Figura 1.4. Esquema de la caldera de lecho fluidizado.

Solamente entre un 2 y 3% del lecho es carbonoso, el resto está compuesto de materia inerte (arena). Este material proporciona un gran almacén de calor dentro la caldera,

atenuando el efecto de posibles variaciones en el poder calorífico del combustible, debido a las variaciones de humedad o composición del combustible, en la generación de vapor. Usualmente se recomienda un tamaño de partícula menor a 80 μm .

Por último, la *combustión de biomasa pulverizada* es adecuada para combustibles de partículas pequeñas (diámetro medio $< 2 \text{ mm}$). El combustible se pulveriza previamente y se introduce en la caldera a través de quemadores junto con el aire de combustión, dando lugar a la combustión del sólido en suspensión. Las partículas se van quemando a lo largo de la caldera y salen junto con los gases hacia las etapas de filtrado y limpieza.

La biomasa al ser un combustible sólido, genera residuos sólidos contribuyendo a incrementar el problema medioambiental de la generación de residuos. Estos residuos están constituidos por cenizas de fondo o escorias y cenizas volantes. La composición de las cenizas de biomasa, que contiene materia inorgánica y orgánica, depende directamente de la biomasa empleada para su combustión, el tipo de combustión y su transporte y almacenamiento.

Estas cenizas de biomasa se pueden re-utilizar de diferentes formas:

- como fertilizante para plantas,
- como material de relleno,
- para la síntesis y producción de otros minerales,
- en materiales de construcción, entre otros.

Se ha estudiado el comportamiento de materiales cementantes que incorporan cenizas de biomasa [11-13] y de hecho, la nueva norma Europea EN-450-1 de 2013 [14] permite la incorporación de cenizas obtenidas a partir de co-combustión de carbón y biomasa en materiales cementantes. Sin embargo, estas cenizas presentan composiciones muy variables, que dependen del tipo de combustor y, fundamentalmente, de la biomasa empleada como combustible [15-18] por lo que el estudio de la viabilidad de valorización de cenizas de biomasa en materiales base-cemento es un tema de clara actualidad dentro de la investigación de nuevos materiales base-cemento eco-eficientes.

Esta investigación se centra en el estudio de la posible re-utilización en materiales de construcción de la fracción inorgánica de las cenizas de biomasa generadas en una caldera de lecho fluidizado de la empresa papelera Navia, en Asturias. Esta fábrica es la de mayor capacidad de producción del Grupo ENCE, líder de España en energía renovable con biomasa forestal. Esta empresa hace de la sostenibilidad el eje principal de su modelo de gestión. Como se observa en la Figura 1.5, realiza una gestión integral de la biomasa forestal en la producción de celulosa a partir del tronco de eucalipto, mientras que los restos de corteza se emplean en la producción energética. La planta llega a producir la propia energía que consume y la energía sobrante es vendida a la red eléctrica.

Figura 1.5. Esquema de la gestión y el proceso productivo de la empresa.

Su combustor de lecho fluidizado es alimentado fundamentalmente de restos de corteza de eucalipto. Su capacidad de producción actual es de 500.000 t/año de celulosa de eucalipto de alta calidad. Genera anualmente 14.6 Mt de cenizas y 6.6 Mt de escorias. La generación de estos residuos constituye un problema medioambiental, por lo que resulta de especial interés la valorización y reutilización de los mismos.

1.2. Valorización de residuos por vía hidrotermal

En este trabajo se propone una vía para la valorización de los residuos de la combustión de biomasa forestal basada en la activación mediante un tratamiento hidrotermal (TH). Este tipo de activación puede favorecer la formación de fases tipo tobermorita (precursora del gel C-S-H) o zeolíticas, que resultan de interés como precursores de cementos de baja energía [19, 20], como adiciones en sustitución parcial del cemento para mejorar su resistencia a compresión [21, 22] o por sus propiedades de inmovilización de residuos [23].

En términos generales, los procesos hidrotermales engloban la química del agua a elevadas temperaturas y bajo presión para llevar a cabo reacciones de disolución, lixiviación y precipitación. Estos procesos, como alternativa tecnológica, han sido usados como procesos mineralógicos durante décadas. La aplicación comercial más conocida es el proceso de Bayer para la obtención de alúmina, comercializado en 1939. Debido a su versatilidad, los procesos hidrotermales son cada vez más utilizados en procesos

mineralógicos, así como en la producción de óxidos inorgánicos avanzados y el reciclaje y reutilización de residuos industriales.

Amrhein y col. [24] estudiaron las síntesis y propiedades de zeolitas obtenidas a partir de cenizas volantes (CV). Concluyeron que la síntesis debe llevarse a cabo a alta temperatura (superior a 100°C) en presencia de una base fuerte (concentración mayor de 0.5 M) durante un largo período de tiempo, del orden de varios días. Modificando cada una de las variables del proceso hidrotérmal obtuvieron diferentes zeolitas y también concluyeron que no se forman zeolitas con el tratamiento en disoluciones con bajo pH, como NH_4OH o mezclas de HF , NH_4F , KF o NH_4HF_2 .

Querol y col. trabajaron amplia y profundamente en la síntesis y aplicaciones de zeolitas a partir de CV por vía hidrotérmal. En 1997 [25] publicaron una investigación en la que estudiaron detalladamente los procesos de activación, las condiciones para una eficiencia máxima en la síntesis, la optimización de las condiciones para una síntesis monomineral y los diferentes rendimientos en función de la CV empleada. Posteriormente, estos autores llevaron la síntesis de zeolitas a partir de CV a escala de planta piloto [26]. Los resultados obtenidos a escala de laboratorio resultaron altamente reproducibles en planta piloto, aunque con una optimización en el rendimiento de la síntesis específica para cada CV debido a las diferencias en su composición química y mineralógica. Las zeolitas obtenidas se aplicaron a un proceso de purificación de aguas ácidas procedentes de minas. Los resultados demostraron que el material zeolítico puede ser utilizado para la eliminación de metales pesados en el proceso de purificación del agua.

A raíz de estas investigaciones, Goñi y col. [27-30] sintetizaron cemento belítico empleando la misma tecnología de tratamiento hidrotérmal y con cenizas de distintas procedencias (CIRSU y CV) como materia prima secundaria. Como resultado propusieron un proceso para la síntesis de un material cementante con importantes mejoras energéticas y medioambientales con respecto al cemento Portland convencional. Dentro de los productos obtenidos por estos autores mediante el tratamiento hidrotérmal (NaOH 1M, 200°C y 12 horas) de CV y CIRSU es la tobermorita [23, 31]. Esta fase posee una estructura similar al gel C-S-H que es un silicato de calcio hidratado, compuesto principal producido durante la hidratación del cemento Portland y responsable del desarrollo de las resistencias mecánicas de este material.

Como se ha indicado anteriormente, se deben optimizar las condiciones del TH para favorecer la formación de las fases de interés para la valorización de un residuo en un campo de aplicación determinado. Los parámetros más importantes a tener en cuenta en dicha optimización son:

- Composición química del sólido: Esta condiciona el tipo de zeolita o las fases que se pueden obtener en el proceso.

- Medio activante: puede ser agua o bien una disolución cuyo pH determina las fases formadas en la reacción hidrotermal.
- Relación líquido/sólido (l/s): Esta relación influye en el rendimiento de reacción.
- Temperatura: Las temperaturas empleadas habitualmente son entre 20-200°C.
- Tiempo de reacción: El tiempo de reacción puede ir desde los 30 minutos hasta días de reacción, según el tiempo que se necesite para la formación de las fases deseadas.

En el caso de este trabajo de investigación, dada la composición de la ceniza de biomasa forestal estudiada, se propone la activación de esta mediante TH para la formación de fases zeolíticas y/o de fases precursoras del gel C-S-H. Estas fases son estables en valores altos de pH, por lo que se emplean soluciones alcalinas de NaOH y KOH y con una relación líquido/sólido igual a 10, de acuerdo con los resultados de Goñi y col. [30] para cenizas volantes de la combustión del carbón.

1.3. *Materiales de construcción base-cemento eco-eficientes*

El cemento Portland es un material hidráulico que reacciona químicamente con el agua dando lugar a una pasta que fragua y se endurece con el tiempo. Es considerado el material de construcción por excelencia por sus buenas prestaciones y es utilizado como aglomerante para la preparación de los materiales base-cemento, como el mortero y el hormigón, por su capacidad de conformar una masa sólida y duradera. Debido a su versatilidad, la producción de cemento en países desarrollados es muy alta y, por ejemplo en España, alcanzó una producción de 20 Mt en el año 2014. Esta producción tiene un alto impacto medioambiental, hasta el punto de que la fabricación del cemento Portland es responsable de aproximadamente el 5% de las emisiones de CO₂ en el mundo [32, 33], contribuyendo de manera acusada al calentamiento global.

El proceso de producción del cemento Portland es complejo y se puede dividir en tres fases: preparación de las materias primas (caliza y arcilla), producción del clinker y preparación del cemento. En la Figura 1.6, se puede observar un esquema del proceso de fabricación [34, 35]:

- *Explotación de las materias primas* de canteras.
- *Preparación y dosificación* de las materias primas. Puede ser necesario una trituración del material antes de su almacenamiento.
- *Homogenización*, necesaria para una correcta fabricación del cemento. En esta etapa se realiza la molienda de materias primas (crudo) y se homogeniza.
- *Clinkerización*, que se realiza mediante un tratamiento térmico en hornos rotatorios hasta alcanzar la temperatura suficiente para provocar la fusión del material (1350-1450°C). En esta etapa se obtiene el clinker que está compuesto

por cuatro componentes principales: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) [34].

- *Enfriamiento* del clinker, para poder estabilizar las fases cristalinas formadas en el horno de alta temperatura.
- *Adiciones y molienda*. previamente a la molienda se añade yeso al clinker, en proporción del 3-5% que actúa como regulador de fraguado. Además del yeso, pueden adicionarse puzolanas naturales, como las cenizas volantes entre otras, para la obtención de cementos con propiedades especiales.
- *Empaque y distribución*.

Figura 1.6. Proceso de fabricación del cemento Portland [35].

En este proceso de producción de cemento Portland, las principales emisiones de CO_2 se producen en la calcinación de la caliza para obtener óxido de calcio (proceso de clinkerización). Por otro lado, existe una emisión de CO_2 que proviene indirectamente del consumo energético, debido a las altas temperaturas necesarias en la clinkerización.

Debido al gran impacto medioambiental de la fabricación del cemento, muchas investigaciones se han enfocado en el reciclaje de residuos incorporándolos en materiales base-cemento. De esta manera, los residuos pueden ser reciclados en materiales de construcción para evitar su almacenamiento en vertederos y por otro lado, se reduce el consumo de clinker por cada tonelada de cemento y en consecuencia se reducen las emisiones de CO_2 en este sector. Se han llevado a cabo investigaciones

dentro de este campo, sobre la adición de diferentes tipos de residuos a una matriz de cemento como materiales cementicios suplementarios (conocidos por sus siglas en inglés SCM) [12, 36-38]. Estos SCM contribuyen a las propiedades de endurecimiento del cemento a través de su actividad hidráulica o puzolánica. Por lo general son añadidos para hacer hormigones más económicos, para reducir la permeabilidad, aumentar las resistencias mecánicas o para fomentar alguna otra propiedad del hormigón.

Dentro de estos SCM, los materiales más empleados son la ceniza volante (CV), el humo de sílice (HS) y el metakaolin (MK). La ceniza volante es una de las puzolanas más comúnmente usadas como SCM. De hecho, estas cenizas, que se originan a partir de fuentes de carbón han sido incluidas en las normas europeas EN 450 [14, 39] y 197-1 [40].

Actualmente, la norma Europea EN 197-1 [40] recoge la composición de cementos comunes, que incluyen los cementos que incorporan algunos materiales cementicios suplementarios como escorias, humo de sílice, ceniza volante, entre otros. Como se puede observar en la Figura 1.7, estos cementos se agrupan como cementos Portland mixtos (CEM II).

Tipos principales	Designación y denominación de los 27 productos (tipos de cementos comunes)		Composición (proporción en masa ^a)										Componentes minoritarios adicionales	
			Componentes principales											
			Clinker	Escoria de horno alto	Humo de sílice	Puzolana		Ceniza volante		Esquisto calcinado	Caliza			
						natural	natural calcinada	silicea	calcárea					
			K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM II	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5	
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5	
		Cemento Portland con esquisto calcinado	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
	CEM II/B-T		65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5	
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Cemento Portland compuesto ^c	CEM II/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->									0-5	
		CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->									0-5	
	CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
			CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM III/C			5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Cemento puzolánico ^c	CEM IV/A	65-89	—	<----- 11-35 ----->					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	<----- 36-55 ----->					—	—	—	0-5	
CEM V	Cemento compuesto ^c	CEM V/A	40-64	18-30	—	<----- 18-30 ----->			—	—	—	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-49	—	<----- 31-49 ----->			—	—	—	0-5		

^a Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales.

^b La proporción de humo de sílice está limitada al 10%.

^c En los cementos Portland compuestos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en los cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en los cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B, los componentes principales diferentes del clinker se deben declarar en la designación del cemento (véanse los ejemplos en el capítulo 8).

Figura 1.7. Cementos comunes según EN 197-1 [40].

El empleo de SCM puede modificar la matriz base-cemento en distintos aspectos, como pueden ser su reacción de hidratación, el desarrollo de sus resistencias mecánicas y la estructura porosa, entre otros.

La reacción de hidratación del cemento da lugar a la formación de ciertos compuestos sólidos que proporcionan un material endurecido con altas prestaciones mecánicas. Entre ellos, el gel C-S-H es el componente mayoritario, ya que constituye entre el 50 y el 60% del volumen total de los sólidos en la pasta de cemento hidratada. Es una fase formada por cadenas de silicatos de calcio hidratados, predominantemente amorfa con estructura laminar y se considera el material más importante, por ser el responsable del desarrollo de las resistencias mecánicas en la pasta hidratada. Otro constituyente de la pasta es la portlandita, que constituye entre el 20 y 25 % del volumen total. La portlandita aporta la elevada alcalinidad o reserva alcalina del hormigón, contribuyendo a la pasivación del acero de las armaduras. En adición, tenemos las fases aluminicas AFm y AFt, que constituyen entre un 15-20% de volumen total. La fase AFt más importante es la ettringita, su fórmula es $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \text{X}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ donde $x \leq 2$ y X es un anión monocargado, uno de los compuestos responsables de las propiedades mecánicas y reológicas.

Un aspecto importante de los materiales base-cemento en estado endurecido es su estructura porosa por su relación directa con la estabilidad de volumen y la durabilidad del material. La Tabla 1.1 muestra la clasificación de red de poros según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPA) [41], Mehta [42] y Mindess [43].

Tabla 1.1. Distintas clasificaciones de la red poros de los materiales base-cemento endurecido [44].

Según: IUPAC		Según: P. Mehta, 1986		Según: S. Mindess, 2002		
Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño	Nombre	Tamaño	Efecto
Microporos	< 2 nm	Espacio interparticular entre láminas de C-S-H	1 nm a 3 nm	Microporos "intercara"	< 0.5 nm	Retracción y fluencia
				Microporos	0.5 nm a 2.5 nm	Retracción y fluencia
				Capilares pequeños (gel)	2.5 nm a 10 nm	Retracción
Mesoporos	2 - 50 nm	Poros capilares (a/c baja)	10 nm a 50 nm	Capilares medianos	10 nm a 50 nm	Resistencia, permeabilidad y contracción
Macroporos	> 50 nm	Poros capilares (a/c alta)	3 μm a 5 μm	Capilares grandes	50 nm a 10 μm	Resistencias y permeabilidad
		Aire Atrapado	50 μm a 10 mm	Aire Atrapado	0.1 mm a 1 mm	Resistencia

Los *microporos* o poros de gel son los que se encuentran entre las láminas del gel C-S-H. Según la clasificación de Mindness comprende los poros entre 0.5 y 2.5 nm. Estos constituyen aproximadamente el 28% del volumen total de gel C-S-H y pueden afectar a la estabilidad de volumen del material, pero no de manera directa a su durabilidad ni a su capacidad resistente.

En cuanto a los *mesoporos* o poros capilares son los formados durante la reacción de hidratación cuando huecos iniciales del material son ocupados por agua y por tanto no se rellenan por productos de hidratación, comprendidos entre 2 y 50 nm. Estos se pueden dividir en capilares pequeños y medianos. Este tipo de poros afecta la permeabilidad del material endurecido y por tanto su durabilidad, ya que favorece el transporte de sustancias y en mayor medida si la red capilar está interconectada.

Por último, los *macroporos* se forman por huecos de aire que se forman en el proceso de amasado del cemento. Para prevenir la formación de estos poros es importante un buen amasado y una compactación eficiente. Su forma suele ser esférica y comprende diámetros superiores a 50 nm. Si no están interconectados, no suelen afectar a la permeabilidad pero sí afectan significativamente a las resistencias mecánicas.

1.4. Aplicaciones

Como se ha mencionado previamente, el cemento Portland es un material hidráulico que reacciona químicamente con el agua dando lugar a una pasta que fragua y se endurece con el tiempo. Por su versatilidad y durabilidad es considerado el material de construcción por excelencia. Es importante señalar que para aplicaciones en construcción los materiales utilizados son morteros y hormigones, preparados fundamentalmente a base de cemento y áridos. En este sentido, las propiedades del cemento empleado son determinantes para que el material de construcción obtenido cumpla con las características mecánicas, reológicas y de durabilidad exigidas en cada aplicación. Así, la EHE define el tipo de cemento de los que se recogen en la Figura 1.7 que resulta más adecuado para cada tipo de aplicación:

- El *cemento Portland tipo I (CEM I)*, se conoce como el cemento de uso común. Es empleado en obras que no requieren una protección especial o que no involucren condiciones climáticas severas.
- Por otro lado el *cemento Portland tipo II (CEM II)*, es un cemento de moderado calor de hidratación y de resistencia moderada a sulfatos debido a la disminución de C_3S y del aluminato tricalcico (C_3A). Este es empleado en estructuras moderadamente masivas ya que evita el agrietamiento debido a los cambios térmicos que sufre el hormigón durante su hidratación. En adición, se aconseja

para cimentaciones y muros de contención por su moderada protección ante sulfatos.

- En cuanto al *cemento Portland tipo III (CEM III)*, son cementos de desarrollo de resistencia rápida. Se emplean cuando se necesita un desencofrado rápido y una puesta en servicio lo más rápida posible.
- El *cemento Portland tipo IV (CEM IV)*, es un tipo de cemento de bajo calor de hidratación con un desarrollo de resistencias más lento por su bajo contenido de C_3S . Este se emplea en construcciones masivas como presas, donde se requiere un menor calor de hidratación para evitar el agrietamiento.
- Por último el *cemento Portland tipo V (CEM V)*, es un cemento resistente a sulfatos. Este es empleado en todo tipo de construcciones expuestas a ataque severo de sulfatos ya que se caracteriza por su ganancia moderada de resistencias a edades tempranas y su mayor desarrollo de resistencias a edades tardías por su alto contenido en C_2S .

Este trabajo de investigación se centra en la sustitución parcial de un CEM I, para el desarrollo de un cemento mixto eco-eficiente (CEM II). Uno de los aspectos innovadores del presente trabajo es el empleo de cenizas de biomasa forestal como SCM con propiedades similares o superiores a una matriz 100% cemento Portland. De esta manera se reduciría el impacto ambiental en dos aspectos: por la disminución del consumo de cemento Portland y por la re-utilización de un residuo. Se realiza la valorización del residuo por dos vías: hidrotermal para la obtención de fases precursoras de otros materiales y mediante su incorporación parcial en una matriz de cemento Portland. Para completar el estudio de estos nuevos materiales eco-eficientes que incorporan CB, se analizan diferentes aspectos, desde el estado fresco hasta el estado endurecido, que pueden afectar las propiedades mecánicas y de durabilidad. En adición, se estudia la viabilidad de su aplicación en un amplio abanico de escenarios dentro del campo de los materiales de construcción.

CAPÍTULO 2.

OBIETIVOS

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo de nuevos materiales base-cemento eco-eficientes para su aplicación integral en materiales de construcción. Este objetivo tiene dos importantes vertientes, por un lado estudiar la viabilidad de reciclar y valorizar un sub-producto industrial (residuo), esto es una ceniza de biomasa forestal y, por otro, estudiar posibles aplicaciones de los nuevos materiales eco-eficientes desarrollados que proporcionen su apertura al mercado en el campo de los materiales de construcción base-cemento.

Para abordar este amplio objetivo se han tenido en cuenta varios sub-objetivos:

- *Análisis de viabilidad de la valorización de cenizas de biomasa forestal en materiales de construcción base-cemento.*

El sub-producto considerado es una ceniza de biomasa (CB) forestal procedente de una caldera de lecho fluidizado de la empresa CEASA (grupo ENCE-Navia, Asturias). En este trabajo se propone analizar la viabilidad de valorización de la esta ceniza mediante su incorporación a materiales de construcción base-cemento, concretamente un cemento Portland tipo I (CEM I), teniendo en cuenta su composición química rica en óxidos como el CaO , SiO_2 , Al_2O_3 .

Para alcanzar este sub-objetivo se proponen las siguientes líneas de trabajo:

- Caracterizar la ceniza en su totalidad para evaluar su posible uso como sustituto parcial del cemento Portland CEM I.
- Analizar como posible vía para favorecer la valorización de la ceniza su activación mediante procesos hidrotermales, que fomenten la formación de nuevas fases hidratadas de interés en el campo de los materiales de construcción base-cemento.
- Estudiar desde el punto de vista mecánico y microestructural pastas de cemento que incorporan como adición la ceniza de partida (CB) y la ceniza CB activada hidrotermalmente (CB-TH).

- Diseñar las matrices de cemento eco-eficientes con adición de la ceniza de partida y/o activada (CB y/o CB-TH) que cuenten con prestaciones mejoradas o equivalentes a las de cemento Portland tradicional y sean por tanto potencialmente adecuadas para su utilización en materiales de construcción.
- *Estudio multi-escalar de los nuevos materiales base-cemento eco-eficientes para su aplicación en construcción.*

Se plantea un estudio multi-escalar de las propiedades de las matrices de cemento eco-eficientes definidas y diseñadas anteriormente tanto en pastas como en morteros. El estudio debe abarcar los distintos aspectos que determinan la posible aplicación de los nuevos materiales en el campo de la construcción, como son:

- Propiedades físicas y mecánicas.
- Caracterización microestructural.
- Aspectos relacionados con su durabilidad, incluyendo ensayos de envejecimiento acelerado representativos de distintos escenarios de aplicación y ensayos para evaluar los diferentes mecanismos de transporte de agentes agresivos en el material.

El estudio se debe realizar utilizando en lo posible, ensayos normalizados y con un número de muestras suficientes para garantizar la reproducibilidad y la fiabilidad de los resultados obtenidos.

- *Aplicación de los nuevos materiales base-cemento eco-eficientes.*

Se propone estudiar distintas aplicaciones de los nuevos materiales eco-eficientes desarrollados, con objeto de darles un valor añadido y proporcionar su apertura en aplicaciones en el mercado.

Este análisis debe contemplar la aplicación integral de los materiales en construcción considerando distintos niveles de exigencia en términos de comportamiento mecánico del material y de su durabilidad. En cada caso, se debe considerar además el máximo porcentaje de adición del residuo CB que proporciona un compromiso entre el beneficio de la valorización y las prestaciones del material obtenido.

En resumen, se puede decir, que los objetivos que se abordan en este trabajo de tesis doctoral, aportan importantes beneficios científico-técnicos, medioambientales y socioeconómicos y permiten el desarrollo innovador de nuevos materiales base-cemento eco-eficientes con una aplicación integral en el campo de los materiales de construcción.

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los materiales de partida que incluyen tanto la ceniza de biomasa como los materiales empleados en el desarrollo de los cementos eco-eficientes. En adición, se describen las diferentes técnicas de caracterización que se utilizan a lo largo del trabajo para determinar las características fisicoquímicas de los materiales de partida, ceniza y cemento, y de los materiales desarrollados. También se detalla el procedimiento experimental propuesto para el estudio de la lixiviación por parte de la ceniza y para la activación de la misma por vía hidrotermal.

En una segunda parte del capítulo se exponen los distintos ensayos llevados a cabo para la caracterización de los cementos eco-eficientes desarrollados. Estos ensayos contemplan la caracterización de propiedades de pastas y morteros en estado fresco, relacionadas con la preparación, amasado y fraguado de los materiales. Para el material endurecido, por su parte, contemplan propiedades físicas (dureza de superficie, retracción, etc.) y propiedades mecánicas. Dentro de estas propiedades mecánicas se describen los ensayos de resistencias mecánicas a compresión y flexotracción de probetas prismáticas, habituales en el desarrollo de materiales base cemento, junto a otros ensayos específicos para las aplicaciones consideradas en este trabajo (resistencias al desgaste por abrasión, al impacto o adherencia al acero). Finalmente se detallan los ensayos llevados a cabo para determinar la durabilidad de los cementos eco-eficientes desarrollados, entre los que se incluye la metodología de Koch-Steinegger para evaluar la resistencia a medios agresivos y distintos métodos para analizar las propiedades de transporte del material (permeabilidad al oxígeno y difusión de cloruros, entre otros).

Es importante destacar que todo el trabajo experimental se ha realizado, siempre que ha sido posible, siguiendo metodologías normalizadas para asegurar la reproducibilidad y fiabilidad de los resultados obtenidos.

3.1. *Materiales de partida*

3.1.1. Ceniza de Biomasa (CB)

Se emplea como materia prima una ceniza de biomasa forestal, CB, suministrada por la empresa CEASA del grupo ENCE-Navia en Asturias. ENCE se dedica a la producción de celulosa de eucalipto y de energía renovable de biomasa. La CB es la parte inorgánica de la ceniza que proviene de su combustor de lecho fluidizado que se alimenta fundamentalmente de restos de corteza de eucalipto y que origina cada día 40 toneladas de ceniza. Esta ceniza posee un tamaño menor de 500 μm y su aspecto según fue suministrada es el que se muestra en la Figura 3.1.

Figura 3.1. Aspecto de la ceniza CB.

3.1.2. Cemento, arena y agua

El material empleado para el desarrollo de pastas y morteros eco-eficientes implementando la CB es un cemento Portland CEM I 42.5 R según la clasificación de cementos comunes comerciales establecidos en la norma UNE-EN 197-1. Conforme esta normativa este es un cemento normal con resistencia de 42.5 MPa a los 28 días y de elevada resistencia inicial (mayor de 20 MPa a 2 días). La composición de este cemento será por norma al menos un 50% de óxido de calcio y dióxido de silicio reactivo. El aspecto del cemento es el que se muestra en la Figura 3.2.

Figura 3.2. Aspecto del cemento Portland CEM I 42.5 R.

Por su parte, la arena empleada en la realización de morteros eco-eficientes es una arena normalizada CEN UNE-EN 196-1:1996, producida en Alemania. Esta es una arena silícea preservada en bolsas de 1350 ± 5 g y que cumple con la granulometría y requisitos de la norma UNE-EN 196-1.

Por último, conviene señalar que el agua que se emplea en el amasado de todas las probetas de pasta de cemento y morteros es agua desionizada. Se mantiene este control de la pureza del agua para favorecer una menor variabilidad de los elementos que componen las matrices cementantes de estudio.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La determinación de la composición química de materiales se ha realizado convencionalmente mediante técnicas de análisis por vía química, pero en la actualidad se obtienen resultados más fiables en el caso de los materiales inorgánicos habituales en el campo de la construcción mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX). En esta técnica, el haz de rayos X incidente sobre la muestra provoca la expulsión de un electrón de una capa interna de un átomo (Figura 3.3). La vacante creada es ocupada por un electrón de una capa más externa, emitiendo la diferencia de energía entre los dos niveles atómicos en forma de un nuevo fotón de rayos X, cuya energía es diferente de la del haz incidente y es característica del elemento en cuestión. Además, la intensidad de radiación X de esa energía que es emitida por la muestra se relaciona con la concentración del elemento. De esta manera es posible determinar mediante FRX los elementos que componen la muestra de forma cualitativa y cuantitativa.

Figura 3.3. Esquema del proceso que da lugar al espectro de fluorescencia de rayos X.

La composición química de los materiales de partida y de materiales sólidos obtenidos a lo largo del trabajo de investigación se determina mediante esta técnica en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDFRX) modelo PHILIPS PW-1004, con un tubo generador de rayos X de Sc-Mo. Las

muestras se confeccionan en pastilla prensada, elaboradas en base a 2 g de muestra en polvo y 0.2 g de cera. Los resultados semicuantitativos de composición se muestran normalizados a 100%.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de materiales de construcción. Se basa en el hecho de que los rayos X tienen una longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas en materiales cristalinos, lo que provoca que al incidir la radiación sobre el material, se produzcan fenómenos de difracción. El fenómeno se puede describir de manera intuitiva como una reflexión de los rayos X en los planos cristalinos del material. Se obtendrá un rayo difractado por una familia de planos cristalinos cuando se verifique la llamada condición de Bragg: $n \lambda = 2 d \sin \theta$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X empleados, n es un número entero mayor que cero denominado orden de la difracción, d es la distancia interplanar de la familia considerada y θ es el ángulo de incidencia de rayos X sobre dichos planos.

Se definen distintas técnicas para medir la difracción, según se varíe λ o θ de la condición de Bragg. En el campo de la construcción la técnica más utilizada es la difracción en polvo, en la que se hace incidir luz monocromática sobre la muestra y se realiza un barrido en el ángulo 2θ para detectar los haces difractados en las distintas familias de planos presentes en ella. Las posiciones angulares de los picos de intensidad permiten identificar las fases cristalinas presentes en el material, para lo que se compara el patrón de difracción de la muestra con los diagramas de sustancias conocidas. Generalmente se utilizan para esta identificación las fichas proporcionadas por el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) con las intensidades de los picos de difracción de la sustancia indicadas en tanto por ciento del valor del pico más intenso.

La difracción de rayos X es un método fiable para determinar cuál de las formas polimórficas posibles de una sustancia están presentes en la muestra, por ejemplo, CaCO_3 con estructura de calcita, vaterita o aragonito. Igualmente permite diferenciar entre diversos óxidos de un mismo metal de manera más sencilla que otros métodos. Por otro lado, el análisis de la intensidad de los picos permite cuantificar la proporción relativa de cada fase cristalina, aunque el análisis cuantitativo fiable es complejo. La principal desventaja que presenta esta técnica es que no permite analizar fases amorfas.

Los ensayos de DRX de este trabajo de tesis se realizan con un difractómetro Bruker AXS D8 ADVANCE, cuyo tubo generador de rayos X utiliza ánodo de cobre a 3kW y cátodo de wolframio. La radiación empleada es la emisión K_α del Cu con longitud de onda de 1.5405 Å. El tubo generador de tensión opera habitualmente a 40 kV con una corriente de 30 mA. Se hace un barrido entre 5 y 60° de la zona angular 2θ , con una velocidad de

barrido de 2º/min. Para la identificación de las distintas especies mineralógicas presentes en las muestras se utiliza la base de datos con la que cuenta el programa informático Diffrac Plus EVA.

3.2.3. Análisis térmico (TG/ATD/DSC)

El término análisis térmico engloba una serie de técnicas en las cuales algún parámetro físico del sistema es medido de manera continua en función de la temperatura, que varía de manera controlada. Se definen distintas técnicas según la magnitud medida y las más utilizadas en la caracterización de materiales de construcción son la termogravimetría (TG), la calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) y el Análisis Térmico Diferencial (ATD).

En el caso de TG, las variaciones del peso de la muestra con la temperatura se asocian con la descomposición o formación de fases en la misma. La magnitud del cambio de peso en cada intervalo permite determinar la composición de la muestra teniendo en cuenta la reacción que la provoca. Por su parte, en DSC y ATD se miden los cambios de energía que se producen al variar la temperatura de la muestra y que están asociados con las reacciones que tienen lugar en ella. Presentan la ventaja de que permiten diferenciar los procesos endotérmicos y exotérmicos.

Es habitual el uso combinado de TG con ATD o DSC para la determinación del contenido de portlandita, calcita o sulfatos y también de agua, tanto no evaporada, como combinada en materiales de construcción. Por ejemplo, para el caso de la portlandita, se evalúa el cambio de peso producido por la pérdida de agua en la reacción endotérmica: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. Por su parte para el caso del carbonato cálcico se evalúa el cambio producido por la pérdida de CO_2 en la reacción: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Como desventaja de estas técnicas se podría citar la dificultad de separar la contribución de algunas fases a las pérdidas de peso, debido al solapamiento de las mismas en el mismo rango de temperaturas.

Los ensayos de análisis térmico de esta tesis se llevan a cabo con una termobalanza modelo SATQ600, Texas Instruments, que permite detectar la variación de masa con una sensibilidad de 0.1 µg y una temperatura máxima de 1500ºC. Se utilizan aproximadamente 20 mg de muestra depositada en una cápsula de platino. Las muestras son calentadas desde 23±2ºC hasta aproximadamente 1000ºC, con una rampa de calentamiento de 10ºC min⁻¹ y con un flujo de nitrógeno de 100 ml/min. De este ensayo se obtienen las distintas curvas: la pérdida porcentual de peso, el flujo de calor y la derivada de la pérdida de peso. Está última curva se emplea para identificar los rangos de temperatura asociados con cada pérdida de peso de una manera más fiable.

3.2.4. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo es una técnica de análisis que tiene su origen en las vibraciones moleculares. Los átomos unidos por el enlace químico están en continuo movimiento vibratorio sobre sus posiciones de equilibrio. Este movimiento es similar en el planteamiento general al del sistema de dos masas unidas por un muelle, pero se diferencian en que la energía vibracional de los átomos en una molécula está cuantificada y solamente ciertos estados energéticos están permitidos. Se puede comprobar que la variación de energía entre dos niveles energéticos vibracionales consecutivos es: $\Delta E = (h/2\pi)\sqrt{k/\mu}$ siendo k la constante de fuerza del enlace químico y μ la masa reducida de los dos átomos enlazados. Para la mayoría de las moléculas esta diferencia de energía entre los distintos estados vibracionales es del orden de la longitud de onda de la radiación electromagnética en el rango infrarrojo del espectro, entre 0.8 y 200 micras, aproximadamente.

Cuando incide sobre la muestra radiación cuya energía/frecuencia corresponde al ΔE característico de un enlace presente en ella, la radiación será absorbida. De este modo, el espectro en el rango de infrarrojo de una muestra, que se obtiene midiendo la intensidad de radiación que transmite para cada longitud de onda, presenta mínimos de transmisión (máximos de absorción) en las frecuencias de vibración características de los enlaces que forman las moléculas de la muestra. Por tanto, la posición de estos mínimos proporciona información sobre los tipos de enlaces que existen en la muestra; además, su intensidad se relaciona con la proporción relativa del tipo de enlace correspondiente y permite estudiar la composición de la muestra. Por último, la anchura de los mínimos se relaciona con la dispersión en los parámetros que caracterizan el enlace (distancia entre los átomos, ángulo que forman, etc.) y es por tanto indicativa del grado de cristalinidad del material.

En los espectros se distinguen distintos tipos básicos de vibraciones con respecto al movimiento de los átomos (ver Figura 3.4): vibraciones de tensión, que producen un cambio en la distancia entre los átomos sin apartarse del eje del enlace y vibraciones de deformación o flexión, que se caracterizan por un cambio en el ángulo del enlace.

Figura 3.4. Esquema de los distintos tipos de vibración de los átomos en los enlaces.

Los espectros de absorción en infrarrojo analizados en este trabajo se toman con un equipo de Transformada de Fourier Thermo Fischer Scientific modelo Nicolet 6700, que mide en el intervalo espectral del infrarrojo medio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) donde se encuentran las vibraciones fundamentales (transiciones entre el nivel energético fundamental y el primer nivel excitado). Para este estudio se utilizan pastillas con 1 mg de muestra molida homogéneamente con 300 mg de bromuro potásico para eliminar posibles efectos de dispersión por cristales grandes. La mezcla se prensa al vacío aplicando aproximadamente 4100 kPa de presión para formar la pastilla a analizar.

3.2.5. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Área superficial BET

La adsorción física o fisisorción de gases es una técnica de análisis de propiedades texturales basada en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). Estas propiedades texturales se determinan mediante diferentes técnicas, siendo la más común la porosimetría manométrica basada en la medida de la presión reinante en el equilibrio, registrada a una temperatura determinada, para el sistema adsorbato-adsorbente considerado. El resultado de estos análisis es la 'isoterma de adsorción-desorción, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de gas se obtiene información del área superficial de las muestras, del volumen de poros y de la distribución de tamaño de los poros.

La superficie específica suele expresarse en unidades de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y hace referencia al desarrollo superficial del sólido por unidad de masa. La medida de esta propiedad se lleva a cabo en el rango intermedio de presiones, empleando modelos matemáticos como Langmuir o B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), siendo éste último el modelo más empleado [45]. Por su parte, el volumen total de poros se expresa en unidades de $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y se refiere al volumen ocupado por el adsorbato, dentro del adsorbente, a una presión determinada. Se trata de una medida directa, sin necesidad de utilizar un modelo matemático, y expresa el volumen que ocupan los poros en una unidad másica de sólido. Por último, la distribución de tamaño de poros consiste en expresar el volumen de poro frente al tamaño de poro al que se adscribe. No es una medida directa, sino la consecuencia de aplicar modelos matemáticos más o menos complejos al análisis de las isotermas.

Mediante la adsorción de gases se puede analizar la red de poros de los materiales sólidos, tanto en polvo como en piezas monolíticas y obtener información sobre meso y microporos. Por tanto, es una técnica útil para el análisis de los poros de gel en materiales base-cemento.

Las isothermas de adsorción-desorción de gas en este trabajo se miden en muestras en polvo, con un equipo ASAP 2010, Micromeritics Instrument Corp., empleando nitrógeno a 77 K como adsorbato. Las muestras se desgasifican previamente a una temperatura comprendida entre 50°C y 80°C, hasta alcanzar una presión de 2 a 4 μm de Hg. El análisis de los datos de adsorción-desorción se realiza mediante el método BET [45], empleando como criterio que el coeficiente de correlación (R^2) de la ecuación BET debe ser superior a 0.95.

3.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX)

El microscopio electrónico de barrido es una potente herramienta de análisis, que permite la observación y caracterización de materiales y superficies a escala nanométrica. La muestra que se va a analizar es irradiada con un haz de electrones focalizado que hace un barrido sobre su superficie. De entre los distintos tipos de señales producidos cuando el haz de electrones choca con la superficie de la muestra se analizan las de electrones secundarios y de electrones retrodispersados. Ambas señales varían siguiendo las diferencias en la topografía de la superficie y por tanto proporcionan una imagen de la misma.

Los electrones secundarios son electrones de baja energía emitidos por los átomos de la muestra por el impacto de los electrones del haz incidente. La emisión de estos electrones está confinada en un volumen próximo al área de impacto del haz incidente, por lo que su análisis permite obtener imágenes de la topografía de la superficie con resolución relativamente alta y con buen contraste gracias al alto número de electrones emitidos. Por otro lado, el haz incidente provoca la emisión de electrones retrodispersados, que son electrones que han sido reflejados por colisiones con los átomos de la muestra. Tienen mayor energía que los secundarios y tienen direcciones definidas. Las imágenes de electrones retrodispersados son útiles para distinguir entre distintos tipos de materiales, ya que la eficiencia de emisión aumenta con el número atómico del elemento de la muestra. De hecho, elementos con diferencia en sus números atómicos de solo tres unidades se distinguen con un buen contraste en la imagen. En general, los electrones retrodispersados proporcionan información más completa y de mayor interés que los secundarios, pero con menor resolución.

La potencialidad de los microscopios electrónicos de barrido suele verse aumentada con la introducción de técnicas que permiten el análisis composicional de la muestra. Típicamente se introduce la técnica de EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) que analiza la señal de los rayos X característicos de los elementos que forma la muestra y que son emitidos por efecto del impacto del haz de electrones. De esta manera, se

pueden identificar materiales y contaminantes, así como estimar concentraciones relativas de distintos elementos sobre la superficie de la muestra

Las imágenes de microscopía electrónica del presente trabajo se toman con microscopio HITACHI S-480 con fuente de wolframio y un detector BRUKER X-Flash 5030 para el análisis composicional mediante EDX. Tanto en el caso de muestras en polvo, como en las muestras en monolito, se utiliza un adhesivo conductor para la sujeción al soporte porta-muestra metálico y la superficie se metaliza con una lámina de carbono

3.2.7. Espectroscopía de emisión con plasma acoplado por inducción (ICP)

Un plasma acoplado inductivamente (ICP) es un tipo de fuente de plasma que suministra energía por corrientes eléctricas producidas mediante inducción electromagnética. Existen varios tipos de técnicas espectroscópicas que utilizan la metodología ICP: espectroscopia de emisión óptica (OES) también conocida como emisión atómica (AES), de masa (MS) y de grabado iónico reactivo (RIE). En este trabajo se emplea la espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Esta técnica se fundamenta en la medida de la radiación de la línea espectral emitida por los átomos excitados de una muestra en un plasma. Durante el proceso de desexcitación de los átomos neutros e iones en el interior del plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona UV-visible. Estas radiaciones, cuya intensidad es proporcional a la concentración de cada elemento, son transmitidas a través del sistema óptico del detector (CID) basado en un policromador con una red Echelle combinado con detectores SCD, donde la imagen capturada se convierte en señales de intensidad, separadas en función de su longitud de onda. La selección de la longitud de onda permitirá determinar el elemento cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida proporcionará información cuantitativa.

El análisis de los eluatos procedentes de los estudios de caracterización CB y de las probetas de pasta de cemento mediante el ensayo de lixiviación se realiza en un ICP-OES Varian 725-ES, con una potencia de trabajo de 1.4 kW, flujo de plasma de 15 L/min y flujo de nebulización de 0.75 L/min. Para la determinación de los álcalis la potencia se modifica a 1 kW y el flujo de nebulización a 0.8 L/min.

3.3. Ensayos de lixiviación

En este trabajo se realizan ensayos de lixiviación tanto para la caracterización de la ceniza de partida, como de las matrices cementantes estudiadas. En ambos casos el ensayo se realiza de acuerdo a la norma española EN 12457-2 [46].

En el caso de la ceniza de partida, las muestras de CB se tamizan por un tamiz de 500 μm antes de realizar el ensayo. En el caso de las pastas de cemento, se preparan probetas prismáticas de dimensiones 10 $\times$ 10 $\times$ 60 mm y, una vez cumplen los 28 días de curado, se trituran y se tamizan por un tamiz de 500 μm .

Las muestras en polvo se ensayan en 3 medios lixiviantes (Figura 3.5):

- Medio ácido: una disolución de 158ml agua con 2 ml HCl 37% v/v, con un pH próximo a uno.
- Medio neutro: agua desionizada, con pH próximo a 7.
- Medio básico: una disolución de 156 ml agua con 4 ml NaOH 1.075 N, cuyo pH es del orden de 12.

Figura 3.5. Ensayo de lixiviación en tres medios y agitación continua.

El ensayo se lleva a cabo con una relación líquido/sólido de 10 y con agitación continua durante 24 horas a 5-10 rpm. Después de ese tiempo, se separa la fase líquida del sólido, y posteriormente el líquido se filtra a través de filtro de 0.45 micras. La fase líquida se caracteriza en términos de su conductividad y pH y posteriormente se analiza mediante ICP-OES. Por su parte, la composición del sólido se analiza mediante FRX.

3.4. *Activación de la ceniza: Tratamiento hidrotermal.*

Los procesos hidrotermales engloban la química del agua a elevadas temperaturas y bajo presión para llevar a cabo reacciones de disolución, lixiviación y precipitación. Estos procesos, como alternativa tecnológica, han sido usados como procesos mineralógicos durante décadas. Debido a su versatilidad, los procesos hidrotermales son cada vez más utilizados en procesos mineralógicos, así como en la producción de óxidos inorgánicos avanzados y el reciclaje y reutilización de residuos industriales [47, 48].

En lo referente a los materiales de construcción, los procesos hidrotermales han sido utilizados ampliamente para la síntesis de cementos belíticos eco-eficientes con buenas

propiedades mecánicas y de durabilidad mediante activación de residuos [27, 49, 50] y para la valorización de residuos como adición activa a materiales base-cemento.

El procedimiento seguido para el tratamiento hidrotermal se esquematiza en la Figura 3.6. En general, el residuo en forma de polvo se mezcla con un medio líquido dentro de un vaso de teflón, que a su vez se introduce dentro de la carcasa de un reactor. En ocasiones puede ser necesario un pre-tratamiento del residuo para disolver algún metal presente en su composición.

Figura 3.6. Proceso hidrotermal.

El reactor se cierra de manera segura y se introduce un sensor de temperatura que está conectado a un controlador, que permite alcanzar valores estables de hasta 200°C. La presión se mide mediante un manómetro incorporado al reactor y un motor permite trabajar con agitación constante en la disolución. Los principales parámetros a definir en el proceso son:

- Medio líquido. Puede ser agua o bien una disolución que favorezca una determinada reacción. En aplicaciones para materiales base-cemento es habitual utilizar hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH).
- Relación líquido/sólido, que puede variar entre 3 y más de 20, dependiendo de la aplicación.
- Temperatura del proceso. Generalmente entorno a 150-200°C, lo que da lugar a un aumento de la presión hasta valores del orden de 1.24 MPa.
- Tiempo de proceso. La activación puede ser eficaz a partir de 2-4 horas de proceso, aunque en ocasiones es necesario aumentar este tiempo hasta 12-24 horas para sintetizar fases concretas.

En el tratamiento hidrotermal (TH) empleado en este trabajo (Figura 3.7) para la valorización de la ceniza CB se consideran dos medios alcalinos (hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH)) como medios activantes, diferentes tiempos de reacción (2, 4, 6 y 12 horas), dos temperaturas (25 y 200°C), una relación líquido/sólido

de 10 y una presión de 1.24 MPa. En cuanto a los medios alcalinos, NaOH y KOH, se han empleado diferentes concentraciones molares: 0.5, 1.0, 1.5 y 3.0 M.

Figura 3.7. Procedimiento del TH empleado en presente trabajo.

La ceniza se mezcla ceniza con agua o con la disolución alcalina y se agita la mezcla mecánicamente para su homogenización durante 5 minutos antes de introducirla en el reactor. Se emplea un equipo Parr, modelo 4522 con un controlador de temperatura PID modelo 4842 que mantiene la temperatura nominal del proceso. Al finalizar cada TH se filtra la muestra para separar la fase sólida de la líquida. La fase sólida se seca en una estufa a 50°C durante 12 horas y la fase líquida se conserva en el frigorífico antes de su caracterización por las diferentes técnicas instrumentales.

3.5. Ensayos de caracterización de cementos eco-eficientes.

El estudio de los cementos eco-eficientes diseñados en este trabajo consta en primer lugar del análisis de la actividad puzolánica de las dos adiciones al cemento consideradas: la ceniza CB y la misma después de tratamiento hidrotermal. Por otro lado, se analizan las modificaciones micro y macroestructurales que inducen dichas adiciones en los nuevos materiales base-cemento y se valora su comportamiento como materiales de construcción. Para llevar a cabo este estudio se analizan los materiales, tanto en estado fresco, como endurecido y se emplean en lo posible ensayos normalizados para asegurar la reproducibilidad y la fiabilidad de los resultados obtenidos en comparación con una matriz 100% cemento Portland.

3.5.1. Disolución saturada de cal (DSC)

La actividad puzolánica de la ceniza (CB) y de la ceniza después del tratamiento hidrotermal (CB-TH) se analiza mediante el método químico acelerado *Disolución Saturada de Cal (DSC)*, optimizado en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) [51-53]. Esta metodología se basa en la determinación de la cal fijada por la muestra a diferentes tiempos de reacción con una disolución saturada de cal.

El método DSC consiste en poner 1 g de muestra en contacto con 75 ml de disolución saturada de cal a 40°C. Una vez que cumple el tiempo de reacción deseado, se filtra para separar la fase sólida de la líquida y determinar volumétricamente el contenido de CaO y el contenido de OH⁻ en la fase líquida.

3.5.2. Ensayos de pastas y morteros en estado fresco

En este apartado se describen las propiedades que se estudian de los distintos materiales base-cemento, pasta de cemento y mortero, en estado fresco.

3.5.2.1. Homogenización del material cementante (mc)

Con anterioridad a la preparación de los distintos materiales base-cemento, se homogeniza el material cementante (mc), es decir la mezcla de cemento Portland y la adición (CB o CB activada hidrotermalmente). La homogenización de estas mezclas binarias se lleva a cabo en un equipo denominado túrbula diseñado para el mezclado homogéneo de sustancias en polvo así como componentes líquidos. En el caso de mezclas con una masa menor de 1.0 kg la preparación se realiza en una túrbula marca WAB, modelo T2F (Figura 3.8). El material se prepara en un envase plástico al que se le incorporan tapones de goma en su interior para evitar que el material se quede pegado en las paredes. Posteriormente el envase se coloca en la túrbula que realiza la mezcla con movimiento en las tres dimensiones y que a su vez lo expone a movimientos elípticos sincopados a una velocidad 42 rpm durante aproximadamente 20 min. Una vez completada la mezcla, se guarda en envases sellados hasta la preparación de los distintos materiales base cemento. Sin embargo en el caso de mezclas en cantidades superiores a 5.0 kg se emplea un mezclador de alta eficiencia marca SUMD Company, diseñado para mezclas en polvo (Figura 3.9).

Figura 3.8. Túrbula para la homogenización de material con peso < 1 kg.

Figura 3.9. Túrbula para la homogenización de material con peso > 5 kg.

3.5.2.2. Amasado y composición de materiales base-cemento

Una vez homogenizadas las mezclas de los cementos eco-eficientes, se realizan las distintas mezclas cementantes (pasta o mortero). Para el desarrollo de pastas de cemento, se emplea una relación agua/mc de 0.5 y se amasa según el procedimiento de amasado que se recoge en la norma española EN 196-3 [54] para la pasta de cemento del ensayo de consistencia normal. Para el desarrollo de morteros, por su parte, se amasa y se emplean las proporciones de cemento/mezcla, arena y agua definidas en la norma española EN 196-1 [55]. Todas las mezclas cementantes se amasan en una amasadora conforme a la norma española EN 196-1, Figura 3.10.

Figura 3.10. Amasadora de mortero y pasta, norma EN 196-1.

3.5.2.3. Consistencia normal

La consistencia normal de la pasta de cemento se determina con un aparato Vicat manual normalizado, Figura 3.11, acorde con la norma española EN 196-3 [54]. Esta consistencia está definida por la relación agua/mc en la que la sonda de sección circular

del aparato Vicat penetra en la pasta hasta quedar a una distancia de entre 8 y 4 mm del fondo. El valor obtenido de agua/mc indica la relación mínima que debe tener la mezcla base-cemento para tener buena una trabajabilidad.

Figura 3.11. Aparato Vicat manual.

3.5.2.4. Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado se determina con un aparato Vicat automático marca IBERTEST, modelo AUTO-VICAT, Figura 3.12, según la norma española EN 196-3 [54]. La pasta de consistencia normal de los respectivos materiales cementantes se introduce en el molde del equipo y se sumerge en agua, que debe cubrir hasta al menos 5 mm por encima de la pasta. El aparato realiza penetraciones cada 10 minutos separadas unas de otras no menos de 5 mm y siempre a no menos de 8 mm del borde del molde. El tiempo transcurrido entre el “tiempo cero” y el tiempo en el cual la distancia de penetración es de 6 ± 3 mm, se toma como el tiempo de principio de fraguado. Mientras que el tiempo de final de fraguado comprende desde el “tiempo cero” hasta el tiempo en que la aguja penetra por primera vez sólo 0.5 mm en la pasta.

Figura 3.12. Aparato Vicat automático.

3.5.2.5. Estabilidad de volumen

Para estimar el posible riesgo de expansión debido a la hidratación del óxido de calcio presente en las mezclas cementantes, se realiza el ensayo de estabilidad de volumen en la pasta de cemento de consistencia normal, acorde con la norma española EN 196-3 [54]. El ensayo consiste en la colocación de las pastas de cemento en moldes de agujas de Le Chatelier, que como se observa en la Figura 3.13, se colocan en un baño de agua a 20 ± 1 °C. Posteriormente se introducen los moldes en otro baño y se calientan gradualmente hasta ebullición. Finalmente se dejan enfriar de nuevo en el baño de agua a 20 ± 1 °C. Después de cada proceso se toma la distancia entre las dos agujas de cada molde y se determina la expansión acorde con la norma.

Figura 3.13. Agujas de Le Chatelier en los distintos medios.

3.5.2.6. Ecurrimiento

La determinación de la consistencia en morteros se lleva a cabo según la norma UNE 83811 [56]. El mortero se realiza con las proporciones y los tiempos de amasado indicadas en la norma española EN 196-1 [55] (1 parte de cemento/mc, 3 partes de arena y $\frac{1}{2}$ parte de agua).

Como se observa en la Figura 3.14, el mortero fresco se coloca en el molde trono-cónico que a su vez está en el centro de la mesa de sacudidas. Se aplica una serie de golpes que provoca el escurrimiento del mortero y se realizan 4 medidas del diámetro de este escurrimiento. La media aritmética de las medidas es el escurrimiento/consistencia del mortero de estudio.

Figura 3.14. Procedimiento para la determinación del escurrimiento/consistencia.

3.5.3. Propiedades físicas de pastas y morteros en estado endurecido

Para el estudio de las propiedades físicas de los nuevos materiales eco-eficientes se realizan probetas de distintos tamaños, tanto en pasta de cemento como en morteros. Como se describió previamente se utilizan las normas españolas 196-3 [54] y EN 196-1 [55] para el amasado de pastas y morteros, respectivamente. Se emplean distintos tamaños de probetas que se especifican en cada ensayo.

Todas las probetas se enmoldan y se compactan de acuerdo con la norma española EN 196-1 [55]. Las probetas de pasta prismáticas de dimensiones $10 \times 10 \times 60$ mm se compactan en una mesa de sacudidas (Figura 3.14) y las probetas de mortero $40 \times 40 \times 160$ mm en una compactadora diseñada para este tipo de probetas (Figura 3.15). Una vez enmoldadas, las probetas se enrasan dejando la superficie lo más lisa posible y se conservan tapadas con un paño húmedo para que no pierdan humedad. A las 24 horas todas las probetas se desmoldan sin problemas y se conservan sumergidas en agua y en una cámara climatizada con una humedad mayor del 98% y una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta la edad de ensayo. En el caso de las probetas de pasta de cemento, después de ser ensayadas mecánicamente los restos son conservados en etanol para detener la hidratación y poder caracterizarlas posteriormente.

Figura 3.15. Compactadora para probetas de morteros $40 \times 40 \times 160$ mm.

3.5.3.1. Dureza de superficie

Se realizan ensayos para determinar la dureza de la superficie de los materiales base-cemento endurecido. Se emplea un equipo “EQUOTIP” que mide la dureza por rebote, mediante el método conocido como el método de dureza Leeb (HL) ya que lo desarrolló Dietmar Leeb junto con Proceq SA (Figura 3.16).

Figura 3.16: Equipo para medir dureza de la superficie.

Este ensayo consiste en propulsar un durómetro que tiene un cuerpo de impacto con la punta de metal duro, contra la superficie de ensayo por medio de una fuerza de resorte, tal y como se puede observar a la izquierda en la Figura 3.17. Al golpear la superficie, el cuerpo de impacto produce una deformación en ella y sufre una pérdida de energía cinética que se calcula midiendo su velocidad antes y después del impacto (rebote). La relación de ambas velocidades se utiliza para obtener la dureza HL ($HL = \frac{v_r}{v_i} \cdot 1000$), Figura 3.17, que es el resultado que proporciona el equipo.

Figura 3.17: Durómetro y base del ensayo.

Los valores de dureza, HL, varían según el dispositivo de impacto empleado, debido a las diferentes energías de impacto, los materiales, tamaño de la punta y diferente rigidez del cuerpo de impacto. En los ensayos realizados en esta tesis se emplea el cuerpo de impacto que, según la información del equipo, es de aplicación para componentes de superficie templada, revestimientos, componentes de paredes delgadas o sensibles al impacto. Este cuerpo de impacto es el más pequeño disponible, con un peso de sonda de 75 g y una energía de impacto de 3 Nmm (el cuerpo de impacto se dispara a una distancia de 3 mm).

Para el estudio de dureza se emplean tres muestras cubicas de 30×30 mm de pasta de cemento de cada matriz de estudio, que se conservan en agua hasta las edades de

ensayo: 14, 28 y 64 días. El valor de dureza de la superficie de cada probeta se obtiene a partir del valor medio de 20 medidas de dureza en la muestra. El ensayo se realiza tanto en la cara superior como inferior de la probeta (Figura 3.18) para determinar las posibles diferencias entre ambas.

Figura 3.18: Aspecto de una probeta por las dos caras tras el ensayo de dureza.

3.5.3.2. Calor de hidratación

El calor de hidratación de las pastas de cemento se mide con un calorímetro de conducción isoterma TAM Air Thermometric que detecta el flujo de calor de la muestra a través de un módulo Peltier. Este equipo consta de ocho canales para ocho medidas simultáneas. Cada canal es doble, uno para la muestra y otro para la referencia, que debe tener la misma capacidad calorífica que la muestra.

En todas las muestras de estudio se emplea una relación l/mc de 0.5, por lo que la muestra consiste en 5 g de mezcla cementante y 2.5 g de agua. El ensayo se realiza a temperatura ambiente, para la cual se puede asumir para la capacidad calorífica tanto del cemento como de la mezcla cementante un valor de 0.8 J/g °C. Por su parte, para el agua se asume una capacidad calorífica de 4.2 J/g °C. Teniendo en cuenta estos valores, se obtiene una masa de agua de 3.45 g para la muestra de referencia en el ensayo. El agua se pesa en un frasco de cristal que es sellado manualmente y de esta referencia se obtiene la línea base necesaria para poder medir posteriormente la muestra. La medida de la línea base toma aproximadamente entre 1.5 y 3 horas, tras las cuales se prepara la muestra: en un frasco de cristal se pesa 2.5 g de agua y se añade el material cementante, la mezcla se realiza con espátula durante 3 min (equivalente al tiempo total de amasado). Una vez terminado el tiempo de amasado se sella para evitar pérdidas de calor y se coloca en el canal correspondiente para comenzar a monitorizar el flujo de calor de la muestra. El ensayo se termina cuando la curva de flujo de calor alcanza una zona de plato, la cual se alcanza típicamente a los 6 días (148-150 horas).

3.5.3.3. Retracción

Las probetas endurecidas expuestas a ambientes secos o al agua pueden sufrir retracción o hinchamiento, respectivamente. Para determinar la retracción por secado y el hinchamiento en agua se lleva a cabo el ensayo definido en la norma UNE 80112 [57]. Se preparan probetas de mortero con dimensiones de 25 × 25 × 285 mm conforme con la norma UNE 80113 [58] y con las proporciones de la norma española EN 196-1 [55]: 1 parte de cemento/mc, 3 partes de arena y ½ parte de agua. Las probetas se exponen a

los dos ambientes de estudio: ambiente de laboratorio con temperatura de $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa de $50\pm 5\%$ (Figura 3.19a), y sumergidas en agua (Figura 3.19b).

Figura 3.19. Probetas en (a) ambiente de laboratorio y (b) en agua.

Cuatro probetas de cada matriz se colocan en cada ambiente. Las probetas se miden con un comparador longitudinal marca Baty, que mide su longitud en pulgadas con precisión de 0.0001" (Figura 3.20). Inicialmente se toman medidas diariamente y después de los 52 días se van espaciando en el tiempo las medidas hasta los 185 días que los resultados tienden a estabilizar.

Figura 3.20. Comparador longitudinal utilizado para evaluar retracción por secado/hinchamiento en agua.

3.5.4. Propiedades mecánicas de pastas y morteros en estado endurecido

3.5.4.1. Resistencias a flexotracción y compresión

Las resistencias a flexotracción y compresión de las probetas de pasta de cemento se determinan según la norma española EN 196-1 [55]. Las resistencias a flexo-tracción de probetas de pasta de cemento de $10 \times 10 \times 60$ mm se determinan con el equipo NETZSCH (Figura 3.21a), modelo 6.111.2, utilizando 220V y 50 Hz. Se aplica una carga vertical a una velocidad constante de 50 ± 10 N/s a una distancia entre apoyos de 50 mm. Este equipo proporciona la carga de rotura de las probetas en kilogramos y, con el valor de la distancia de apoyo y las dimensiones experimentales de las probetas se determina

la resistencia a flexo-tracción mediante la ecuación recogida en la norma española EN 196-1 [55]. Después del ensayo de resistencia a flexotracción, en cada una de las mitades de las probetas ensayadas se determina la resistencia a compresión con una prensa hidráulica AUTOTEST 200/10-SW de IBERTEST, equipada con un soporte adecuado para probetas prismáticas de $10 \times 10 \times 60$ mm (Figura 3.21b). El equipo proporciona los valores de resistencias a compresión en MPa.

Figura 3.21. Equipo utilizado para determinar: (a) resistencias a flexotracción y (b) resistencias compresión.

En cuanto a las probetas de mortero, las resistencias a compresión y flexión de las probetas estándar de $40 \times 40 \times 160$ mm (Figura 3.22) se determinan con la misma prensa hidráulica empleada en las resistencias a compresión de las probetas de pasta de cemento $10 \times 10 \times 60$ mm: AUTOTEST 200/10-SW de IBERTEST según la norma española EN 196-1 [55]. Los resultados son proporcionados en MPa.

Figura 3.22. Probetas de mortero $40 \times 40 \times 160$ mm recién compactadas.

También se han realizado probetas de mortero para baldosas en el desarrollo de este trabajo de tesis. Las resistencias a flexión en este caso se ensayan sobre 2 probetas de $250 \times 250 \times 40$ mm de cada matriz mediante una maquina universal de ensayo INSTRON 5582 clase 05 (Figura 3.23) mediante calibración manual externa. La distancia entre apoyos es de 20 mm y los resultados son proporcionados en MPa. Además de proporcionar los datos de resistencias a flexión, también se obtiene el deslizamiento y el modulo de Young de las probetas.

Figura 3.23. Equipo utilizado para la medida de resistencias a flexión de baldosas.

3.5.4.2. Determinación del módulo de elasticidad a compresión

El ensayo para la determinación del módulo elástico a compresión se lleva a cabo según la norma UNE 83316 [59]. Se realizan tres ciclos de cargas en los que se emplea como carga máxima $1/3$ de la carga media de rotura y se ensayan 2 probetas por cada mezcla a analizar. El equipo empleado en los ciclos de carga-descarga es una prensa hidráulica de IBERTEST MEH-3000 SW clase 1 con capacidad de carga de hasta 3000 kN. Las probetas de mortero empleadas en este ensayo son probetas cilíndricas de diámetro 75 mm y altura 100 mm (Figura 3.24a), amasadas de acuerdo con la norma española EN 196-1 [55] para la preparación del mortero. Para medir la deformación de la probeta se pegan a ella galgas extensiométricas, Figura 3.24b. Se colocan 3 galgas a cada probeta por si falla alguna durante el proceso de carga-descarga.

Figura 3.24. Probetas y galgas extensiométricas utilizadas para la determinación del módulo elástico a compresión.

En los resultados se toma en consideración en general la deformación máxima y la mínima en el tercer ciclo de carga-descarga para determinar el modulo de elasticidad siguiendo la norma UNE 83316 [59].

3.5.4.3. Determinación de la resistencia al desgaste por abrasión y al deslizamiento.

Los ensayos de resistencia al desgaste por abrasión y de deslizamiento se realizan según los métodos de ensayo establecidos en la norma española EN 1339 [60]. Para el ensayo de desgaste por abrasión se emplea un equipo normalizado GABBRIELLI modelo CAP2 de IBERTEST (Figura 3.25), empleando como abrasivo corindón (aluminio blanco fundido) con un tamaño de grano F80 de acuerdo a la norma ISO 8486-1. Para este ensayo se emplean 4 probetas de mortero de $150 \times 150 \times 20$ mm de cada matriz de estudio. En cuanto al ensayo de deslizamiento se emplea un equipo SKID RESISTANCE TESTER de CONTROLS (Figura 3.26). Las 4 probetas con dimensiones $400 \times 200 \times 20$ mm de cada matriz son mojadas en su superficie y luego ensayadas según la norma para obtener el deslizamiento en mojado.

Figura 3.25. Equipo utilizado para determinar la resistencia al desgaste por abrasión de baldosas.

Figura 3.26. Equipo utilizado para determinar el deslizamiento en baldosas.

3.5.4.4. Determinación de la resistencia al impacto

En cuanto a la resistencia al impacto se realiza según la descripción contenida en las normas española EN 13748-2 [61]. El equipo que se utiliza es el de la Figura 3.27 que consiste en una cama de arena y un soporte vertical en el que se coloca la bola de acero de 1 kg para el impacto. En este ensayo se emplean probetas de las mismas dimensiones que en el ensayo de flexión, $250 \times 250 \times 40$ mm. Se ensayan 4 probetas de cada matriz y se obtiene la media de los valores de resistencia obtenidos.

Figura 3.27. Equipo utilizado para determinar la resistencia al impacto de baldosas

3.5.4.5. Determinación de la adherencia al acero

La adherencia del material base-cemento eco-eficiente al acero se estudia mediante el ensayo de arrancamiento (en inglés “pull-out”) que se recoge en la norma Europea EN 10080 [62] Anexo D. Se emplean probetas prismáticas de mortero de $100 \times 100 \times 200$ mm. Como se puede observar en la Figura 3.28, las probetas de mortero poseen una barra de acero embebida. El acero empleado es de designación Y 1860 C, el diámetro utilizado es de 5 mm y los valores característicos mecánicos son los definidos en la norma UNE 36094 [63].

La barra de acero se prepara de tal manera que queda una zona de adherencia y otra libre de adherencia. La longitud de adherencia es de 5 veces el diámetro (25 mm), mientras que el resto de la barra, que estará en contacto con el material base-cemento, se recubre con un manguito de plástico adherido a lo largo de la longitud libre de adherencia (175 mm). La probeta se coloca sobre una mesa con un agujero para la barra del lado de libre adherencia y en este lado de la barra se colocan dos extensómetros: uno de 30 mm y otro de 10 mm para mayor exactitud en desplazamientos menores a 10 mm.

Figura 3.28. Probetas de mortero con barra embebida para determinación de adherencia al acero.

El ensayo consiste en aplicar carga de tracción a la barra embebida en el interior de una probeta, permaneciendo el otro extremo sin ningún tipo de tensión. La carga es aplicada hasta que se produce el fallo de la adherencia. La configuración del sistema se presenta en la Figura 3.29a.

Se coloca en la parte superior de la probeta un gato hidráulico marca ENERPAK modelo RH 606 y actuador de 46.6 kN máximo. El ensayo se realiza con control de carga a 0.02 kN/s. Sobre el gato se coloca la cédula de carga aplicada a un acondicionador de potencia de señal. Mediante un monitor con Windows Vista, se visualizan los datos.

Figura 3.29. Sistema de ensayo de arrancamiento (en inglés “pull-out”).

Los resultados que se obtienen del ensayo son la fuerza de tracción (F_a) aplicada y el desplazamiento de la barra. La fuerza de tracción se puede transformar en tensiones de adherencia mediante la siguiente fórmula:

$$\tau_{dm} = \frac{1}{5\pi} \cdot \frac{F_a}{d^2} \cdot \frac{f_{cm}}{f_c} \quad 3-1$$

donde d es el diámetro de la barra (mm), F_a es la fuerza de tracción (kN), f_{cm} es el valor de la clase de resistencia del hormigón (MPa) y f_c es la resistencia media experimental del hormigón (MPa).

3.5.4.6. Ensayo de extracción de la fase acuosa de los poros (“Pore-pressing”).

Se realiza el ensayo denominado “Pore Pressing” para la extracción de la fase acuosa de poros (FAP) de las pastas de cemento de estudio. Como se puede observar en la Figura 3.30, la muestra, de aproximadamente 250 g, se tritura y se coloca en el interior de un porta-muestra cilíndrico con diámetro interior de 5.3 cm. Posteriormente se coloca otro cilindro sobre la muestra y se le aplica presión lentamente por un pistón hasta alcanzar una presión máxima de 550 MPa. Mientras se va aplicando presión el líquido correspondiente a la FAP se recoge mediante una jeringa a través de un tubo de goma que va acoplado a la base del sistema. Todas las piezas de este sistema son de acero inoxidable resistente a altas presiones mecánicas.

Figura 3.30. Extracción de la fase acuosa de los poros por el método de “pore-pressing”.

La cantidad de FAP recogida de las distintas muestras a distintas edades oscila entre 5 y 12 g de líquido. Se determina el pH y la conductividad de estos líquidos, que posteriormente se almacenan en nevera hasta que son analizados por ICP para estudiar los posibles iones presentes en la FAP de los distintos materiales base-cemento estudiados.

3.5.5. Ensayos de durabilidad

La adición de cenizas de biomasa a las matrices base-cemento pueden generar problemas de durabilidad, por lo que se realizan ensayos sobre el comportamiento de estos cementos eco-eficientes en diferentes ambientes agresivos, se analizan distintos mecanismos de transporte y se determina su resistividad.

3.5.5.1. Método Koch-Steinegger

Para analizar el posible efecto de diferentes ambientes agresivos sobre los materiales desarrollados se emplea la metodología de Koch-Steinegger [64]. Esta metodología evalúa la degradación de las pastas de cemento en un determinado ambiente agresivo por su pérdida de resistencias mecánicas, teniendo en cuenta la resistencia a flexo-tracción que es el parámetro más afectado.

Se preparan probetas prismáticas de $10 \times 10 \times 60$ mm, las cuales se dejan curar por un periodo de 21 días en agua y luego se cuelgan dentro de un envase plásticos con la disolución considerada para exponer la mayor superficie posible de la probeta (Figura 3.31). Los ambientes considerados son: agua des-ionizada (A) como referencia, agua de mar (AM) según la norma ASTM D114, disolución de 0.5 M Na_2SO_4 para analizar el efecto de sulfatos (S) y disolución de 0.5 M NaCl para analizar el efecto de cloruros (Cl). Las propiedades mecánicas de las probetas se determinan a los 28, 56 y 91 días de exposición.

Figura 3.31. Sistema de exposición de probetas a diferentes ambientes agresivos.

El índice de corrosión de Koch-Steinegger (IKS) [64] se determina para cada material en cada ambiente agresivo, como:

$$IKS = R_{fA} / R_{fAE} \quad 3-2$$

donde R_{fA} es la Resistencia a flexión de las probetas curadas en agua des-ionizada durante 56 días y R_{fAE} es la resistencia a flexo-tracción después del mismo tiempo de exposición al ambiente agresivo. El índice IKS debe ser superior a 0.7 para que la matriz de estudio pueda considerarse como resistente a dicho medio.

3.5.5.2. Propiedades de transporte

Los mecanismos de transporte en los materiales base-cemento se ven afectados por la configuración de la red de poros y son importantes para valorar la durabilidad del material ya que determinan la permeabilidad a agentes externos. Con el fin de estudiar cómo la adición de CB afecta las propiedades de transporte de los materiales desarrollados, se llevan a cabo ensayos de permeabilidad al oxígeno, absorción capilar de agua y difusión de cloruros.

3.5.5.2.1. Permeabilidad al oxígeno

Este ensayo permite evaluar la durabilidad, midiendo la capacidad del material base-cemento para resistir las acciones de procesos de deterioro que involucren el transporte de fluidos a través de su red de poros. Para este ensayo se emplea el método recomendado por Cembureau y RILEM, también recogido en la norma española UNE 83981 [65].

Para la realización del ensayo se prepara una probeta cilíndrica de diámetro 100 mm y altura 200 mm del mortero a analizar, a partir de la cual se obtienen 3 piezas diámetro 100 mm y altura 50 mm de la zona central a los 28 días de curado. Al cumplir la edad de ensayo las probetas se someten a un acondicionamiento que consiste en colocarlas en estufa a 80°C por 5-7 días hasta el día del ensayo, en el que se sacan las probetas de la estufa y se envuelven en papel plástico para aislarlas de la humedad durante su enfriamiento.

El ensayo se lleva a cabo en un equipo SO/2000/H, Martin Sommer (Figura 3.32). Una vez fría, la probeta se coloca dentro de un collar de poliuretano que se encuentra dentro de una cámara de caucho y se infla con una presión de 7 bares, asegurando un ajuste hermético.

Figura 3.32: Equipo de medida de la Permeabilidad al Oxígeno

Un vez que se tiene el ajuste hermético se introduce el oxígeno, que entra por debajo de la célula y sale por el tubo superior que está conectado a la entrada de los tubos medidores de flujo. El ensayo se realiza a 3 presiones de oxígeno distintas: 1.0, 1.5, 2.0, ya que para presiones mayores (2.5 bar) se producen pérdidas de presión de oxígeno en la célula. A cada una de las presiones consideradas se mide el volumen de oxígeno que atraviesa la probeta mediante los tubos de diferentes capacidades. Con los datos obtenidos se determina el coeficiente de permeabilidad (K , [m^2]) mediante la ecuación que se recoge en la norma:

$$K = \frac{2 \cdot Q \cdot p_0 \cdot L \cdot \eta}{A \cdot (p^2 - p_a^2)} \quad 3-3$$

Donde:

Q : flujo oxígeno [m^3/s] - volumen de la perilla utilizada/tiempo

p_0 : presión en que se determina Q [N/m^2] - se considera igual a p_a

L : espesor de probeta [m]

A : área de la sección [m^2]

p : presión aplicada [N/m^2]

p_a : presión atmosférica [N/m^2] - se considera igual a 1 bar

η : viscosidad oxígeno [$2.02\text{E}^{-5} \text{ Nsm}^{-2}$]

Se determina el coeficiente de permeabilidad medio para 3 probetas de cada matriz a las 3 presiones indicadas y a los 28 días de curado.

3.5.5.2.2. Absorción capilar al agua

El ensayo de absorción capilar al agua se realiza mediante el método descrito por Fagerlund que se recoge en la norma UNE 83982 [66]. El ensayo se realiza en 3 probetas de mortero cilíndricas de $\varnothing 100 \times 50 \text{ mm}$ que se obtienen de la zona central de una probeta cilíndrica de $\varnothing 100 \times 200 \text{ mm}$, a los 28 días de curado.

Las probetas se someten a un pre-condicionamiento que consiste en colocarlas en una estufa a 50°C por 4 días hasta conseguir un peso constante. Posteriormente las probetas se colocan sobre un soporte en un recipiente con agua que las cubre hasta una altura de $5 \pm 1 \text{ mm}$ (Figura 3.33) y se mide su peso en intervalos de 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h y luego diariamente hasta los 11 días.

Figura 3.33. Disposición de las probetas en el ensayo de absorción capilar.

Los resultados del ensayo están representados por la curva que relaciona la ganancia de masa (Q) debida a la absorción capilar de agua por parte de la probeta, frente a la raíz cuadrada del tiempo ($\sqrt{t}$). También se expresa el resultado en términos del coeficiente de absorción de agua por capilaridad (K) que se determina por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\delta_a \cdot \varepsilon_e}{10 \cdot \sqrt{m}} \quad 3-4$$

$$\varepsilon_e = \frac{Q_n \cdot Q_0}{A \cdot h \cdot \delta_a} \quad 3-5$$

donde δ_a es la densidad del agua (1 g/cm^3), ε_e es el coeficiente de porosidad efectiva del hormigón (cm^3/cm^3), m es la resistencia a la penetración del agua por la absorción capilar (min/cm^2), Q_n es el peso de la probeta al alcanzar la saturación (g), Q_0 es el peso de la probeta antes de empezar el ensayo (g), A es la sección de la probeta (cm^2) and h es el espesor de la probeta (cm).

3.5.5.2.3. Coeficiente de difusión de cloruros

Para la determinación del coeficiente de difusión de cloruros se emplea el método “CTH rapid method” [67, 68]. Este es un método acelerado de campo eléctrico externo que se aplica de forma axial a través de la probeta y fuerza los iones cloruros a migrar al interior de la misma. Esto permite una medida rápida del coeficiente de difusión (migración) en estado no estacionario (D_{nssm}).

Para la realización del ensayo se preparan 3 probetas de mortero cilíndricas de $\varnothing 100 \times 50 \text{ mm}$ que se obtienen de la zona central de una probeta cilíndrica de $\varnothing 100 \times 200 \text{ mm}$. A los 28 días de curado, las probetas se pre-acondicionan y se realiza el ensayo. Cada probeta se coloca en la parte inferior de una funda de goma tubular y se sujeta bien de forma que se impermeabilicen los bordes de la probeta y solo queden expuestas las superficies circulares superior e inferior. Se llena el interior del tubo de goma con la solución anolítica (0.3 M NaOH) y se coloca en un soporte plástico con 32° de inclinación dentro de un recipiente con solución catódica ($10\% \text{ NaCl}$). Se sumerge el cátodo en la

solución anolítica hasta ponerlo en contacto con la superficie superior de la probeta. La configuración del sistema para el ensayo se puede observar en la Figura 3.34.

Figura 3.34: Sistema utilizado para el ensayo de "CTH Rapid Test". a. Funda de goma tubular; b. Solución anolítica; c. Ánodo; d. Muestra; e. Solución catódica; f. Cátodo; g. Soporte plástico; h. Caja de plástico

Se aplica un voltaje de 30V para forzar la migración del ion cloruro a través de la probeta de ensayo. En todos los ensayos realizados la corriente inicial es de 0.13-0.18 A, por lo que, de acuerdo con la norma, se aplica una corrección del voltaje a 15V que se mantiene durante 24 horas. Una vez finalizado el ensayo, las probetas se sacan de la funda de goma, se secan y se rompen por la mitad. Las dos mitades se rocían con una solución 0.1M de nitrato de plata. En las zonas con presencia de cloruro, la reacción con esta solución provoca un cambio de color en la superficie, lo cual permite medir la profundidad alcanzada por el cloruro en la probeta. Se toman 7 medidas para determinar el coeficiente de migración promedio de cada probeta.

Con las medidas de profundidad de penetración de cloruros, se determina el coeficiente de migración a partir de la ecuación simplificada que proporciona el método "CTH Rapid Test":

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273-T)L}{(U-2)t} \cdot \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273+T)Lx_d}{U-2}} \right) \quad 3-6$$

Donde:

D_{nssm} : coeficiente de migración "non-steady-state", [$\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$]

T: valor promedio de la temperatura inicial y final de la solución anolítica, [$^{\circ}\text{C}$]

L: espesor de probeta, [mm]

U: valor absoluto del voltaje aplicado, [V]

t: duración del ensayo, [horas]

x_d : valor promedio de la profundidad de penetración, [mm]

3.5.5.3. Resistividad de la superficie

La resistividad eléctrica del material base-cemento está relacionada con el contenido de iones presente en la red de poros. Por lo tanto, la resistividad proporciona información sobre la durabilidad del material ya que es una medida indirecta de la conectividad y el tamaño de los poros.

Para determinar la resistividad de los morteros en este trabajo se emplea el equipo EQUOTIP PROCEQ que proporciona directamente la medida de resistividad en $k\Omega cm$. Este instrumento (Figura 3.35) emplea el método de Wenner ya que posee 4 electrodos, de los cuales aplica la corriente ($200 \mu A$) en los 2 electrodos exteriores y la diferencia potencial se mide entre los dos electrodos interiores. Este equipo tiene un espaciado entre electrodos de 50 mm.

Figura 3.35: Instrumento utilizado para determinar la resistividad eléctrica.

En este ensayo se emplean probetas cilíndricas de $\varnothing 100 \times 200$ mm. Las medidas se realizan de forma sencilla (Figura 3.35) y quedan almacenadas en el dispositivo. Se toman 4 medidas de cada probeta y se obtiene su promedio. Estas medidas de resistividad dependen del espacio entre electrodos y de la morfología de la probeta. En nuestro caso las probetas son curadas en agua, por lo que no se aplica factor de corrección a la medida de resistividad por el método de curado. En cuanto al factor de corrección por la morfología de la probeta, la norma AASHTO TP 95-11 proporciona el factor de corrección que se aplica en los cilindros sólo para el espaciado de 38 mm. El espaciado de 50 mm empleado en este trabajo es un valor comercial que puede resultar demasiado alto para la probeta normalizada $\varnothing 100 \times 200$ mm. Por lo tanto, no se aplica un factor de corrección en relación a la morfología, empleando los resultados como medida de comparación entre las matrices de estudio.

Los resultados de resistividad se determinan en dos probetas de mortero $\varnothing 100 \times 200$ mm de cada matriz de estudio hasta los 28 días de curado y en una sola probeta a partir de los 28 días y hasta los 70 días de curado.

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE PARTIDA

El principal objetivo de este capítulo es la caracterización de los materiales que se emplearán a lo largo de la tesis, como materiales de partida para el desarrollo de nuevos materiales eco-eficientes base-cemento: cemento y ceniza de biomasa, arena y agua de amasado. La caracterización y estudio de los materiales de partida para conocer sus propiedades físicas, químicas, mineralógicas y morfológicas, resulta de especial importancia para estudiar la viabilidad del desarrollo de nuevos materiales base-cemento, así como para poder entender y estudiar el comportamiento de los nuevos materiales.

La caracterización físico-química y morfológica del cemento y la ceniza de biomasa se realiza por las técnicas descritas en el apartado 3.2: fluorescencia de rayos-X (FRX), difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TG/ATD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), isothermas de adsorción/desorción de N₂ y microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis por energías dispersivas (EDX).

Por último y no menos importante, se caracterizan y evalúan los componentes de la ceniza que pueden lixiviarse mediante el ensayo recogido en la norma EN 12457-2 [46] para establecer los posibles efectos medioambientales asociados con la utilización de esta ceniza.

4.1. Cemento y Ceniza de Biomasa (CB)

Como se describió en el anterior capítulo, se emplea una ceniza de biomasa forestal como material de partida. Esta es la parte inorgánica de la ceniza que proviene de un combustor de lecho fluidizado y posee un tamaño de partícula menor de 500 μm . Sin necesidad de ser tamizada, esta ceniza se caracteriza y se utiliza según las condiciones de recepción. Para los análisis se toman muestras representativas, mezclando del contenido de cada uno de los bidones de ceniza disponibles y tomando las muestras del centro de los mismos.

Por otro lado, el cemento que se emplea a lo largo del trabajo es un cemento Portland CEM I 42.5 R, según la norma UNE-EN 197-1. Se trata de un cemento de alta resistencia inicial (>20 MPa a los 2 días de curado) y con resistencias a los 28 días entre 42.5-62.5 MPa.

4.1.1. Composición Química

La composición química de la ceniza, CB, y del cemento Portland se determina mediante fluorescencia de rayos X (FRX). La Tabla 4.1 muestra la composición de ambos materiales en términos del contenido de óxidos.

Tabla 4.1. Composición química del cemento y de CB en porcentaje de masa.

Óxidos	CEM I 42.5R	CB
CaO	63.73	39.90
SiO₂	18.81	17.98
K₂O	0.97	6.20
Al₂O₃	5.45	5.99
Fe₂O₃	2.58	4.51
MgO	0.75	3.41
SO₃	3.41	3.02
MnO	0.05	1.27
P₂O₅	0.05	1.19
Na₂O	0.06	0.81
TiO₂	0.23	0.67
SrO	0.05	0.16
ZnO	0.03	0.08
Cr₂O₃	0.01	0.03
Cl⁻	0.02	2.85
PF	2.28	11.70

Los principales óxidos que se encuentran en la ceniza son SiO₂, CaO y Al₂O₃, que son a su vez los componentes mayoritarios en el cemento Portland. La ceniza tiene un contenido SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ < 70%, y una relación molar de CaO/SiO₂ de 0.48. Es una ceniza de alto contenido en cal, puesto que su contenido en CaO sobrepasa el 10%, con posibles propiedades hidráulicas y/o puzolánicas. Sin embargo, cabe destacar la presencia de álcalis en su composición (K₂O > 5%) y de Cl⁻ (> 0.1%), así como el alto valor de la

pérdida al fuego (PF> 9%). Estos valores pueden limitar su aceptación en materiales base-cemento debido a posibles problemas de durabilidad, de acuerdo con los criterios considerados para el empleo de cenizas volantes en las normas EN 197-1 [40] y EN 450 [14, 39]. En cuanto al cemento, la composición experimental obtenida es la esperada para un cemento Portland de tipo CEM I.

4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Ambos materiales de partida se caracterizan mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), Figura 4.1. Como era de esperar, en el difractograma del cemento se observan como principales fases cristalinas la calcita, y las fases anhidras del cemento alita, belita y aluminato tricálcico [34].

Figura 4.1. Difractograma de rayos X de CB y CEM I:

Q- Cuarzo, SiO_2 ; C-Calcita, CaCO_3 ; K-Silvita, KCl ; P-Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; S-Anhidrita, $\text{Ca}(\text{SO}_4)$; A – Alita, C_3S ; B – Belita, C_2S ; T – Aluminato tricálcico, C_3A .

Las principales fases cristalinas encontradas en la ceniza de partida son cuarzo (SiO_2 -Q), calcita (CaCO_3 -C), silvita (KCl -K), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -P) y anhidrita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$ -S). Las principales señales del difractograma se observan en 26.6° 2θ y en 29.4° 2θ , correspondiente a los picos 100% de las fichas JPC 46-1045 y 05-0586 del cuarzo y la calcita, respectivamente (ver Anexo 1). Cabe destacar que las fases cristalinas detectadas son coherentes con la composición química obtenida por FRX.

Es importante señalar, que estos resultados mineralógicos manifiestan una alta cristalinidad de CB, ya que su difractograma no presenta un halo amorfo significativo como ocurre en general en el caso de las cenizas volantes [69-71].

4.1.3. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TG/ATD)

Los resultados del análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial de la ceniza y el cemento Portland se presentan en la Figura 4.2 mediante las curvas de pérdida de peso y flujo de calor. Como se puede observar, el flujo de calor de CB muestra picos endotérmicos centrados en 387°C y 654-690°C, que son debidos a la descomposición de las fases Ca(OH)_2 y CaCO_3 detectadas por DRX, respectivamente. La curva de análisis termogravimétrico presenta pérdidas de peso del 1.5% y 7%, correspondientes al contenido de agua de portlandita y al contenido de CO_2 de la calcita, respectivamente. Además se puede observar otro pico endotérmico en 850°C que es debido a la presencia de KCl en la muestra de ceniza, con una pérdida de peso asociada del 5%.

Figura 4.2. Curvas pérdida de peso y flujo de calor de CB (a) y CEM I (b).

En el caso del cemento Portland, los resultados del análisis térmico son los esperables [34], con una pérdida de peso total menor del 4% hasta 1000°C, mucho menor que la obtenida en CB en el mismo rango de temperaturas, y con las pérdidas más significativas en el rango de la descarbonatación de la calcita.

4.1.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de los materiales de partida por espectroscopia de IR permite estudiar el comportamiento de las fases tanto amorfas como cristalinas, por lo que es útil para confirmar y completar los resultados obtenidos por DRX. La Figura 4.3 muestra el espectro de transmitancia en infrarrojo de CB y del cemento. En el espectro de CB destaca la banda de absorción estrecha y pronunciada en 3642 cm^{-1} , que se asocia al enlace O-H en grupos hidroxilos pertenecientes a la fase portlandita detectada por DRX. La presencia de agua se confirma por la ancha banda centrada en 3437 cm^{-1} y el hombro en 1625 cm^{-1} , que corresponden a la tensión del enlace O-H y la flexión del enlace O-H-O en agua, respectivamente [72]. Por otro lado, la banda de alta absorción en 1427 cm^{-1} , junto con el estrecho pico en 875 cm^{-1} y el de débil absorción en 711 cm^{-1} , se asocian con vibraciones del enlace C-O en grupos carbonato, $[\text{CO}_3]^{2-}$. La vibración de tensión del enlace Si-O, indicativa de la presencia de óxidos de silicio en la muestra, se observa en la banda con mínima transmisión en 1115 cm^{-1} , en la que se distinguen varios hombros, correspondientes a diferentes simetrías del grupo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [73].

Figura 4.3. Espectros de transmitancia en infrarrojo de CB y CEM I.

El espectro del cemento es el esperado para un cemento anhidro, con sus bandas de absorción principales correspondientes a los enlaces C-O en los grupos carbonato (1427 cm^{-1}), a los enlaces S-O en los grupos sulfato (alrededor de 1150 cm^{-1} y en 660-660 cm^{-1}) y a los enlaces Si-O de los silicatos (alrededor de 928 y en 520 cm^{-1}) [34].

4.1.5. Isotermas de adsorción-desorción de N₂. Área Superficial BET.

La medida de isotermas de adsorción-desorción de N₂ es una herramienta muy eficaz para conocer la distribución del tamaño de poros y el área superficial, que proporcionan información sobre la reactividad potencial del material. La Figura 4.4 presenta la distribución del tamaño de poros de la ceniza, CB en un rango de 1-200 nm de diámetro de poros. Como se puede observar, la distribución presenta un hombro que muestra una contribución mayoritaria de poros de 2.9 nm de diámetro. Por otro lado, a partir de las isotermas se determina para CB un valor de área superficial de 5 m²/g y un volumen de microporo de 0.0009 cm³/g.

Figura 4.4. Distribución del tamaño de poros de CB y CEM I.

La Figura 4.4 incluye también la distribución del tamaño de poros del cemento empleado a lo largo de la tesis. Como se puede observar, la distribución presenta un pequeño hombro para un diámetro de 2.7 nm, cercano al que presenta en 2.9 nm la ceniza. Se determina para el cemento un valor de área superficial de 1.51 m²/g y un volumen de microporo de 0.0069 cm³/g.

4.2. CB: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis por Energías Dispersivas (EDX).

Para completar la caracterización de la ceniza de partida CB se realiza un estudio morfológico y de análisis químico mediante SEM y EDX, respectivamente. La ceniza, Figura 4.5, presenta una morfología irregular en comparación con la morfología esférica típica de la ceniza volante [74]. Como se puede observar en la Figura 4.5a, esta ceniza posee algunas partículas semi-esféricas de diferentes diámetros entre 25 y 70 μm. Estas

semi-esferas están compuestas principalmente por Si y Al, con señales bajas de K y Ca. Diferentes tipos de morfologías se observan en otras regiones de la muestra con diferente composición elemental, en algunos puntos con alto contenido de cloro, Figura 4.5b.

Figura 4.5. Imágenes de SEM de la CB y espectros EDX correspondientes al punto marcado con asterisco en cada imagen.

4.3. Lixiviación de la CB

Para llevar a cabo el ensayo de lixiviación descrito en el apartado 3.3, la ceniza se somete a un pre-tratamiento que consiste en su tamizado para conseguir un tamaño de partícula menor a 4nm. El ensayo de lixiviación se realiza considerando una relación líquido/sólido de 10 y sometiendo la mezcla a una agitación constante por 24 horas, tiempo en el cual se considera que se alcanza la condición suficiente de lixiviación. El ensayo se realiza en 3 medios lixiviantes con 3 pH's distintos: un medio neutro (pH~7), un medio ácido (pH < 7) y, por último, un medio básico (pH >7). Los resultados del líquido de lixiviado (eluato) y el sólido obtenido después del proceso de lixiviación se analizan y se comparan las concentraciones de los iones lixiviados con los límites establecidos en dos normas diferentes. Por un lado se considera el Real Decreto aplicable para la calidad del agua de consumo humano (RD 140/2003), que es especialmente exigente. Por otro lado se consideran los valores límite establecidos para residuos no peligrosos en el RD 1481/2001, que regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertederos.

La Tabla 4.2 muestra los datos de pH y conductividad de los eluatos, junto con los datos iniciales promedio de los medios lixiviantes. Como se puede observar, el pH de los eluatos después de la lixiviación tiende a estabilizarse en valores entre 11-12, independientemente del medio empleado. Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia de metales alcalinos en la ceniza, tal y como se observa en la Tabla 4.1, que tienden a lixiviar, cambiando así el pH del líquido.

Tabla 4.2. Conductividad eléctrica y pH de los medios lixiviantes y eluatos.

Lixiviente	pH Inicial	Conductividad		pH Final	Conductividad Final, [mS/cm]
		Inicial, [mS/cm]			
Ácido	0.89	50.60		11.15	18.78
Neutro	6.47	0.002		12.40	10.95
Base	12.37	4.96		12.43	13.24

Por otra parte, los valores de conductividad eléctrica (CE) de los eluatos varían dependiendo del medio. El valor menor de CE corresponde al medio neutro, seguido del medio básico y el valor mayor corresponde al medio ácido, alcanzando los 10.9, 13.2 y 18.8 mS/cm, respectivamente. Este comportamiento, que debe estar relacionado con los iones lixiviados, se analiza en mayor detalle estudiando las concentraciones de distintos tipos de iones en los eluatos.

En la Tabla 4.3 se puede observar la concentración de metales alcalinos presentes en los eluatos después del ensayo de lixiviación en cada medio. Los principales metales lixiviados en todos los medios son el calcio, el potasio y el sodio, que explican el pH alcalino detectado en todos los eluatos. Dentro de estos metales, el sodio es el único para el que se establecen límites de concentración en el agua para el consumo humano (RD 140/2003). El valor de la concentración de sodio en el medio básico no es representativo, puesto que está influenciado por la disolución de NaOH empleada. En los otros dos medios considerados en este trabajo, la concentración de este ión se mantiene por debajo de 200 mg/L, límite establecido en el citado real decreto.

Tabla 4.3. Concentración de metales alcalinos presentes en los eluatos de los distintos medios, [mg/L].

Lixiviente	Ba	Ca	Mg	K	Na	Sr
Ácido	1.67	723.92	0.03	1492.80	166.94	14.88
Neutro	1.74	743.28	0.02	1534.37	169.39	15.00
Básico	2.29	381.99	0.01	1522.77	836.48	13.08

Por otro lado, la Tabla 4.4 recoge el comportamiento de los metales de transición presentes en los eluatos. Los valores marcados en gris presentan una concentración por debajo del límite de detección de la técnica de ICP-OES empleada. Los resultados indican que el aluminio se lixivia en mayor proporción en el medio básico alcanzando un valor de 0.229 mg/L, que supera en un 14% el valor límite establecido para el agua de consumo humano. En medios ácido y neutro no se supera dicho límite en el caso del aluminio. Por otro lado, la lixiviación de cadmio se fomenta en el medio neutro alcanzando una concentración de 0.008 mg/L, 60% superior al límite establecido. Sin embargo, en los medios ácido y básico los valores de cadmio se mantienen por debajo de este límite. En cuanto al cromo, es el único metal de transición que supera el límite en todos los medios considerados. De hecho la concentración de cromo en los eluatos supera el límite establecido por el RD 140/2003 en un 114%, 52% y 108% en los medios ácido, neutro y básico, respectivamente. En cambio, el cobre y el manganeso

mantienen valores por debajo de 2 mg/L y 0.05 mg/L, límites definidos para estos metales.

Tabla 4.4. Concentración de metales de transición presentes en los eluatos de los distintos medios, [mg/L].

Lixiviante	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn
Ácido	0.078	0.003	0.107	<0.0103	<0.0034	0.002	<0.008
Neutro	0.090	0.008	0.076	0.015	<0.0034	0.008	<0.008
Básico	0.229	0.004	0.104	0.013	<0.0034	0.004	<0.008

Como se indicó anteriormente, los límites de concentración establecidos para el agua de consumo humano son especialmente exigentes, por lo que el hecho de que la lixiviación de aluminio en el medio básico supere los límites marcados por el RD 140/2003 no implica que no sea viable la utilización de CB como adición en materiales de construcción. De hecho, el contenido de aluminio no viene limitado por el RD 1481/2001, que regula la eliminación de residuos no peligrosos en vertederos. Por otro lado, esta normativa menos exigente, pero de aplicación a residuos como la ceniza CB, establece una concentración máxima de 0.3 mg/L para el caso de Cd y de 2.5 mg/L para el Cr total, valores muy inferiores a los obtenidos en los ensayos de lixiviación de CB en los tres medios considerados.

Por último, la Tabla 4.5 presenta los valores en concentración de los metaloides y no metales detectados en los eluatos de los distintos medios de lixiviación. Se puede observar que el ión con mayor lixiviación es el cloro, presente en CB en un 2.85% y que alcanza concentraciones del orden de 1600 mg/L en medios neutro y básico. Estos valores se encuentran claramente por encima del valor límite establecido en el RD 140/2003, que es de 250 mg/L, pero es en todo caso menor que el valor de 8500 mg/L establecido por el RD 1481/2001, para la eliminación de residuos no peligrosos en vertederos.

Tabla 4.5. Concentración de metaloides y no metales presentes en los eluatos de los distintos medios, [mg/L].

Lixiviante	B	Si	S	Cl
Ácido	0.08	0.45	34.09	7280.72
Neutro	0.09	0.44	33.63	1563.93
Básico	0.04	18.60	0.07	1573.13

En resumen, se puede considerar que el uso de la ceniza CB no comporta problemas medioambientales asociados con su lixiviación por encima de los valores regulados para la eliminación de residuos no peligrosos en vertederos y solo en algunos casos puntuales por encima de los regulados por la normativa más exigente para la calidad del agua de consumo humano.

4.4. Arena Normalizada CEN EN 196-1

La arena empleada en la realización de morteros eco-eficientes es una arena normalizada CEN EN 196-1, proveniente de Alemania. Esta arena cumple con la granulometría y requisitos de la norma española EN 196-1 [55]. La Tabla 4.6 muestra los límites de control granulométrico de la arena normalizada.

Tabla 4.6. Límites de granulometría en muestra de 1350 ± 5 g de arena normalizada CEN EN 196-1.

Tamiz, [mm]	Límites de residuo
	acumulado sobre tamices, [g]
2.00	0 – 0
1.60	27 – 162
1.00	378 – 513
0.50	837 – 972
0.16	1107 – 1242
0.08	1323 – 1350
Fondo	1350

4.5. Agua de amasado

El agua de amasado empleada en todas las matrices de pasta de cemento y morteros es agua des-ionizada. A lo largo de la tesis se han tomado muestras del agua des-ionizada empleada y se ha medido el pH y la conductividad de las mismas. La Tabla 4.7 presenta el valor promedio del pH y la conductividad del agua des-ionizada utilizada. Esta es un agua desmineralizada a la cual se han quitado los cationes y aniones mediante un proceso de intercambio iónico. Por este motivo posee una conductividad muy baja de 0.002 mS/cm. En cuanto al pH, posee un pH neutro cercano a 7.

Tabla 4.7. pH y conductividad eléctrica del agua des-ionizada.

	Concentración de iones $[H_3O]^+$, pH	Conductividad eléctrica, [mS/cm]
Agua des-ionizada	6.5	0.002

CAPÍTULO 5. ACTIVACIÓN DE CB POR VÍA HIDROTHERMAL

CAPÍTULO 5. ACTIVACIÓN DE CB POR VÍA HIDROTHERMAL

El objetivo de este capítulo es estudiar la posible activación de la ceniza de biomasa forestal (CB), mediante un tratamiento hidrotermal (TH) en diferentes condiciones para obtener un material potencialmente más eficiente dentro del campo de los materiales de construcción.

Los parámetros del TH considerados habitualmente son: medio activante, tiempo, temperatura, relación líquido/sólido y presión. En este trabajo se emplean las siguientes condiciones: dos medios alcalinos (NaOH y KOH) como medios activantes, diferentes tiempos de reacción (2, 4, 6 y 12 horas), dos temperaturas (25 y 200°C), una relación líquido/sólido de 10 y una presión de 1.24 MPa en el caso de los procesos a 200°C. En cuanto a los medios alcalinos, se emplean diferentes concentraciones molares: 0.5, 1.0, 1.5 y 3.0 M.

Para estudiar el efecto del TH en la ceniza CB y evaluar los cambios producidos en la misma por los distintos tratamientos, se realiza una caracterización de la fase sólida resultante mediante diferentes técnicas (apartado 3.2). Concretamente se utilizan: difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TG/ATD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂, y Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX). En cuanto a la fase líquida, se determina el pH, la conductividad y la concentración del ión cloruro en la última fase del estudio. En todos los análisis presentados en este capítulo se incluyen los datos de la ceniza de partida con el fin de evaluar mejor las modificaciones que se han producido después del TH y para poder determinar el proceso óptimo para la obtención de fases resultantes de interés para su empleo en el campo de los materiales de construcción.

5.1. Tratamiento Hidrotermal

5.1.1. Medio KOH

La Figura 5.1 muestra los cambios producidos en el difractograma de rayos X (DRX) de la ceniza después del TH de 4 horas de duración en la disolución de hidróxido de potasio (KOH) en las diferentes concentraciones molares ya citadas con anterioridad y a las dos temperaturas seleccionadas. Las fases cristalinas identificadas por las fichas JCP, se recogen en el Anexo 1.

Figura 5.1. Difractograma de Rayos X de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones: Q-Cuarzo, SiO_2 ; C- Calcita, CaCO_3 ; P-Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K-Silvita, KCl ; S-Anhidrita, $\text{Ca}(\text{SO}_4)$; K_A - Kalsilita, KAlSiO_4 ; K_C - $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; T-Tobermorite, $\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$

Como se pudo observar en el apartado 4.1.2, la CB posee como principales fases cristalinas: portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), silvita (KCl) y anhidrita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$). En contacto con una disolución de KOH en todas las concentraciones molares aquí estudiadas a 25°C , se observa la desaparición de las fases silvita y anhidrita presentes en la ceniza de partida, CB, mientras el potasio se incorpora en una nueva fase, el aluminosilicato de potasio, tipo kalsilita (KAlSiO_4). La kalsilita es empleada en el campo de los materiales cerámicos y pertenece al grupo de los feldespatoides que, como las zeolitas, tiene una estructura enlazada de tetraedros de $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ [75].

En cuanto al TH a 200°C , los principales cambios observados son la desaparición de la portlandita y el cuarzo, y la formación de tobermorita ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$), fase precursora del gel C-S-H. De hecho, en este caso, al aumentar la concentración de KOH

en la disolución, se observa una disminución progresiva de los picos correspondientes a la calcita y al cuarzo. La disolución de estas fases, favorece la formación de la tobermorita, cuyos picos de difracción aumentan en intensidad al aumentar la concentración de KOH de 0.5 a 3.0 M. Los resultados de difracción de rayos X también indican la incorporación de los iones potasio en el carbonato potásico hidratado ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) tras el tratamiento hidrotermal con 1.0 M y de manera más acusada a medida que aumenta la concentración hasta 3.0 M.

La Figura 5.2 muestra los espectros de transmisión en infrarrojo de la ceniza de partida (CB) y la ceniza después de los tratamientos a diferentes concentraciones molares de KOH. Las bandas de absorción presentes en los espectros de los sólidos obtenidos a 25°C son similares entre sí. En todas las concentraciones se confirma la presencia de portlandita por el pico estrecho centrado en 3642 cm^{-1} , que corresponde al enlace O-H en grupos hidroxilos pertenecientes a esta fase [72]. La presencia de agua se confirma por las bandas centradas en 3437 cm^{-1} y 1625 cm^{-1} , correspondientes a la tensión de enlace O-H y la flexión del enlace O-H-O [72], respectivamente. Se puede observar otra banda de alta absorción en 1427 cm^{-1} que junto con los picos en 877 y 711 cm^{-1} están asociados a las vibraciones de los enlaces C-O de los grupos carbonatos de la calcita. En la principal banda centrada en 1427 cm^{-1} , no se aprecian variaciones significativas con la concentración de KOH, de manera coherente con los resultados de DRX donde no se observan nuevas fases carbonatadas. Por último, se observa una absorción débil con mínima transmitancia en 1040 cm^{-1} , debida a la vibración de los enlaces Si-O en los grupos SiO_4 .

Figura 5.2. Espectros de transmisión en infrarrojo de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones.

Tras el tratamiento a 200°C y en todas las concentraciones de KOH se observa la ausencia de la banda centrada en 3642 cm⁻¹, lo que indica la desaparición de la portlandita, tal y como se observa en los resultados de DRX (Figura 5.1). Por otro lado, la banda ancha asociada a la tensión de enlace O-H y centrada para 0.5 M en torno a 3443 cm⁻¹. La banda relacionada con los carbonatos presenta un hombro en 1394 cm⁻¹, cuya contribución relativa aumenta respecto a la de la calcita (alrededor de 1460 cm⁻¹) al aumentar la concentración de KOH. Esta contribución se puede atribuir a los grupos CO₃ enlazados con potasio en el compuesto K₂CO₃·1.5H₂O [76] detectado mediante DRX (Figura 5.1). Por último, la banda de absorción asociada con los grupos silicatos presenta una mínima transmitancia en 970 cm⁻¹. Este es el valor característico de las vibraciones del enlace Si-O en las cadenas de tetraedros presentes en la tobermorita, en las que mayoritariamente solo dos de los oxígenos de cada unidad SiO₄ actúan como puente con tetraedros adyacentes [77], confirmando la presencia de tobermorita detectada por DRX.

En la Figura 5.3, se observan las curvas de pérdida de peso y flujo de calor de la ceniza CB después del TH a diferentes concentraciones y a las dos temperaturas consideradas: 25 y 200°C. El principal efecto del TH a 25°C sobre la ceniza de partida, CB, detectado mediante esta técnica es la desaparición de las pérdidas de peso a temperaturas mayores de 800°C (sombreado A en Figura 5.3), lo cual se relaciona con la disolución de la silvita indicada anteriormente.

Los picos endotérmicos centrados entre 47-134°C y entre 387-403°C en todas las curvas se pueden atribuir a la presencia de agua y portlandita, respectivamente. La cantidad de agua de portlandita se mantiene similar en todas las concentraciones con valores de pérdida de peso entre 1.2-1.6%. En cuanto a la presencia de la calcita se puede confirmar por el pico endotérmico en 695°C que corresponde a la descomposición de los carbonatos. Los cambios más significativos se obtienen en la curva del flujo de calor de 3.0 M, en la que se observa un pico exotérmico en 780°C. Este pico puede estar relacionado con la cristalización de la kalsilita, de acuerdo con los resultados de Zhang y col. [78] que detectan un pico exotérmico cercano a los 800°C que atribuyen a esta fase.

Como se observó a través de las anteriores técnicas de caracterización, después del tratamiento a 200°C se producen cambios significativos en CB. Con el aumento de la concentración de KOH, las pérdidas atribuidas a la presencia de agua se incrementan (sombreado B en Figura 5.3), de manera coherente con la formación más eficiente de las fases hidratadas K₂CO₃·1.5H₂O y Ca_{2.25}(Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5})(H₂O) observada mediante DRX. La ausencia de la portlandita en los sólidos resultantes del TH a 200°C indicada anteriormente, se confirma también en las curvas de flujo de calor. Por otro lado, para concentraciones entre 0.5-1.5 M se observa una pequeña contribución de calcita y para el caso de 3.0 M aparecen dos nuevos picos endotérmicos en 860 y 950°C que se pueden

atribuir a la descomposición de K_2CO_3 [79] del carbonato potásico hidratado detectado por DRX.

Figura 5.3. Curvas de pérdida de peso y flujo de calor de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones.

Como se puede observar en la Figura 5.4, los valores de superficie específica y volumen de microporo de los sólidos obtenidos mediante el tratamiento a 25°C se mantienen por debajo de los valores de la ceniza de partida, CB. Este comportamiento puede estar relacionado con la formación de kalsilita del grupo de los feldespatoideos y que por consiguiente no tiene una estructura libre como las zeolitas. El proceso hidrotermal de CB a 200°C da lugar a un sólido con mayor área superficial que la ceniza de partida, para todos los valores de concentración de KOH considerados. Este aumento puede atribuirse a un refinamiento de la microestructura del material por la formación de la fase tobermorita. Sin embargo, tanto el valor de área BET- N_2 como el volumen de microporo, disminuyen al aumentar la concentración de la disolución. Esta disminución puede estar relacionada con un aumento de la porosidad, asociado con la formación más eficiente de la fase de carbonato de potasio hidratado que se solapa con el refinamiento proporcionado por la tobermorita.

Figura 5.4. Superficie específica BET-N₂ y volumen de microporo de la CB y la CB después del TH en KOH a diferentes concentraciones.

Los resultados del análisis de los sólidos obtenidos mediante el TH de CB en la disolución de KOH indican que el proceso promueve la formación de nuevas fases que incorporan potasio como la kalsilita (KAlSiO_4) en tratamientos a 25°C y el carbonato potásico hidratado ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) para 200°C. A esta última temperatura se forma además la fase tobermorita ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$) de especial interés en materiales de construcción por ser precursora del gel C-S-H. Sin embargo la presencia del carbonato potásico en los sólidos resultantes del TH podría generar efectos negativos en términos de durabilidad con su incorporación en el cemento Portland. Por tanto, no se considera viable la activación de la ceniza para aplicaciones en materiales de construcción mediante este medio activante.

5.1.2. Medio NaOH

A continuación se estudia el empleo de NaOH como medio activante en el tratamiento hidrotermal. La Figura 5.5 presenta los difractogramas de rayos X de la ceniza después del tratamiento de 4 horas de duración a diferentes concentraciones molares de NaOH mencionadas y a las dos temperaturas seleccionadas (25 y 200°C).

Se puede observar que para todas las concentraciones consideradas, el principal cambio obtenido con los procesos a 25°C es la desaparición de la fase clorada silvita (KCl) y la anhidrita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$), mientras que el resto de fases presentes en la ceniza de partida permanecen en el sólido. Para una concentración de NaOH de 3.0 M se observa una clara disminución de la fase calcita (CaCO_3), acompañada por la fijación del sodio en el carbonato sódico (Na_2CO_3).

Figura 5.5. Difractograma de Rayos X de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones:

Q-Cuarzo, SiO_2 ; C-Calcita, CaCO_3 ; P-Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K-Silvita, KCl ; S-Anhidrita, $\text{Ca}(\text{SO}_4)$; $\text{Nc}-\text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{NH}-\text{NaCaHSiO}_4$; N-Cancrinita, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})$; $\text{AN}-\text{Analcime}$, $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$

En el tratamiento hidrotermal a 200°C se observan los cambios más significativos, tal y como se observó en el medio KOH. Al aumentar la concentración de NaOH se produce una disminución de las fases cristalinas cuarzo (SiO_2) y calcita (CaCO_3), mayoritarias en la ceniza CB. La disminución de estas fases permite la incorporación de los iones calcio y silicio para la formación de nuevas fases. A bajas concentraciones, 0.5 y 1.0 M, se observa la tobermorita ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$) como fase cristalina mayoritaria (Figura 5.5) y una nueva fase zeolítica tipo analcime ($\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$) con mayor intensidad en las reflexiones de $25.9^\circ 2\theta$ y $15.8^\circ 2\theta$, que incorpora los iones de sodio del medio activante.

A altas concentraciones, 1.5 y 3.0 M, se observa como fase cristalina mayoritaria una nueva fase tipo cancrinita ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})_{2.66}$). Esta nueva fase que incorpora el sodio, pertenece al grupo de los feldospatoides. Asimismo, en el difractograma de DRX se observa que han desaparecido prácticamente las reflexiones de la fase portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de la ceniza de partida, tras el proceso a 200°C con todas las concentraciones molares de NaOH. En adición, a 3.0 M se observar la formación de la fase NaCaHSiO_4 .

Los resultados indican que variando las condiciones del TH de la ceniza CB a 200°C en disolución de NaOH se favorece la formación de diferentes fases hidratadas, que

incluyen zeolitas como la analicime, feldespatos como la cancrinita y la fase tobermorita. Otros autores obtienen fases similares de aplicación como inmovilizadores de metales pesados, mediante TH de residuos de diferentes procedencias con este mismo medio activante. Además de los ya comentados de cenizas volantes [23], Peña y col. [31] obtienen zeolita tipo A y tobermorita tras el TH de CIRSU con condiciones NaOH 1M y 200°C. Por su parte, Atta y col. [80] obtienen la formación de analcime a partir de cenizas de cáscara de arroz en condiciones NaOH 4M, 180°C a diferentes tiempos de reacción (12, 24, 48, 72 y 96 horas). Estos últimos señalan que la analcime es una fase metaestable intermedia para la formación de la zeolita-p a 180°C.

En la Figura 5.6 se presentan los espectros de transmisión en infrarrojo de la CB de partida y después el TH en las diferentes concentraciones de NaOH. La presencia de portlandita en el sólido obtenido en los tratamientos a 25°C se puede confirmar por el pico estrecho en 3642 cm⁻¹. Por su parte la banda principal en 1427 cm⁻¹ asociada a las vibraciones del enlace C-O en grupos carbonatos se desplaza hacia frecuencias mayores y se hace más estrecha a 3.0 M debido a la presencia de la nueva fase cristalina de carbonato sódico detectada por DRX [81, 82]. Para frecuencias menores, se observa en todas las muestras la banda de absorción entorno a 1100 cm⁻¹ asociada al cuarzo, mientras otro mínimo de transmisión centrado en 970 cm⁻¹, se va haciendo más pronunciado al aumentar la concentración de la disolución de NaOH. Esta absorción se asocia con la presencia de silicatos hidratados, que deben tener un carácter amorfo, ya que no han sido observados en el difractograma de rayos X.

Figura 5.6. Espectros de absorción en infrarrojo de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones.

Tras el tratamiento a 200°C y en todas las concentraciones de NaOH se observa la desaparición del pico asociado a la portlandita de la ceniza inicial (3642 cm⁻¹) hecho que coincide con lo observado mediante difracción de rayos X. Por otro lado, la banda que se extiende entre 1200 y 800 cm⁻¹ presenta en este caso un mínimo pronunciado y ancho, debido a los distintos entornos de los enlaces Si-O y Al-O [77, 83, 84] en las fases tobermorita, analcime y cancrinita formadas tras los TH. Para el caso de una concentración de 3.0M se observan además picos débiles en números de onda correspondientes a 677, 623 y 574 cm⁻¹, que corresponden a la huella digital de la cancrinita [85].

Los cambios observados por las técnicas anteriores están en consonancia con las pérdidas de peso encontradas después del TH a las distintas temperaturas y concentraciones molares consideradas (Figura 5.7). En el sólido obtenido mediante el TH a 25°C se puede observar un mayor contenido de fases hidratadas al aumentar la concentración de NaOH (sombreado A en Figura 5.7), que es coherente con la formación más eficiente de silicatos hidratados amorfos detectada mediante espectroscopía de infrarrojo (Figura 5.6). Las pérdidas de peso por deshidroxilación de la portlandita aumentan, aunque solo ligeramente, con la concentración molar. Los cambios más significativos en las curvas de pérdida de peso se observan en el rango de temperaturas correspondientes a los procesos de descarbonatación (sombreado B en Figura 5.7). A concentraciones menores, 0.5 y 1.0 M, el pico endotérmico correspondiente a dicha descarbonatación es más pronunciado y con el mínimo en 690°C, relacionado con la presencia de calcita cristalina [73]. Sin embargo, con el aumento de la concentración hasta 3.0 M este pico se hace claramente más débil, debido a la disminución de calcita observada por DRX, y se observa un segundo pico endotérmico en 735°C que puede estar relacionado con el Na₂CO₃ [86]. Por último, las curvas de pérdida de peso de la Figura 5.7 correspondiente al TH a 25°C confirman la desaparición de KCl de los sólidos tras el tratamiento hidrotermal puesto que no se observa la pérdida de peso alrededor de 850°C asociada a esta fase.

En el sólido obtenido mediante el TH a 200°C cabe destacar una significativa pérdida de peso por debajo de los 250°C que se puede atribuir a la presencia de agua zeolítica [73] (sombreado C en Figura 5.7). Por su parte, los picos endotérmicos en 350-364°C y 665°C, se asocian con la deshidratación y dehidroxilación de las fases cristalinas detectadas por DRX: tobermorita, analcime y cancrinita. Por último, los picos exotérmicos observados entre 733-740°C para 0.5 y 1.0 M, corresponden a la cristalización de la fase Ca₅Si₆O₁₆, relacionada con la fase de la tobermorita. En todos los TH a 200°C, se observa la desaparición de la fase clorada silvita, al igual que en los procesos a 25°C.

Figura 5.7. Curvas de pérdida de peso y flujo de calor de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones.

Como se puede observar en la Figura 5.8, en todos los casos, después del tratamiento a 25°C, los valores de superficie específica y volumen de microporo se mantienen entre 3.9 y 4.8 m²/g, cercanos al valor de la ceniza de partida (4.9 m²/g). Tal y como se observó por las técnicas anteriores, tras el TH a 200°C se observan los principales cambios, con un aumento significativo del área superficial BET-N₂ hasta valores de 32.5 y 33.4 m²/g para el caso de concentraciones de 0.5M y 1.0M de NaOH, respectivamente. El volumen de microporo, por su parte, aumenta respecto del valor de la ceniza de partida (0.0008 cm³/g) hasta 0.0040 y 0.0035 cm³/g para esas mismas concentraciones. Este comportamiento se puede relacionar principalmente con un refinamiento de la microestructura del sólido tras el tratamiento por la formación de la fase tobermorita y/o analcime. Para mayores concentraciones, se observa una disminución significativa, tanto del área superficial BET-N₂ como del volumen de microporo, posiblemente debido a la formación de la fase cancrinita cuya superficie específica es menor a las zeolitas que tienen los poros libres [87].

Figura 5.8. Superficie específica BET-N₂ y volumen de microporo de la CB y la CB después del TH en NaOH a diferentes concentraciones.

Los resultados presentados anteriormente permiten determinar que los compuestos con mayor interés para aplicaciones en el campo de los materiales de construcción se obtienen al tratar la ceniza de biomasa forestal con un medio activante de NaOH en condiciones hidrotermales a 200°C. Estos procesos permiten la formación de zeolitas y tobermorita, fase precursora del gel C-S-H. Cabe destacar que las concentraciones de 0.5 y 1.0 M de NaOH proporcionan la formación de fases tobermorita y analcime, sin contribuciones adicionales de otras fases zeolíticas, como ocurre a concentraciones mayores. En adición en las dos concentraciones más bajas se obtiene mayor superficie específica debido al refinamiento de la microestructura, lo que sugiere una mayor reactividad. Por tanto, se considera ese rango como el de mayor interés.

La caracterización de la ceniza después del tratamiento en las dos concentraciones molares de interés, 0.5 y 1.0 M, se completa mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX). La morfología de CB después de estos tratamientos (1.0 M NaOH/4h/200°C y 0.5 M NaOH/4h/200°C) se muestra en la Figura 5.9 en la que se aprecia que la morfología de CB observada en el apartado 4.1.6 se ve completamente modificada por los tratamientos.

Figura 5.9. Imágenes SEM y espectros EDX de la CB después del TH en NaOH 0.5 M (a y b) y 1.0 M (c y d).

En un recorrido por las muestras se observan geles que tienen señales altas de calcio y silicio (Figura 5.9a y c), por lo que pueden estar relacionados con la tobermorita ($[(Ca_{2.25}(Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5})(H_2O))]$). Por otro lado, la fase analcime se puede identificar claramente por su morfología trapezoidal [88] en las Figura 5.9b y Figura 5.9d, y se comprueba por EDX que las principales señales son Na, Al y Si, propias de la analcime ($Na(AlSi_2O_6)(H_2O)$). Estos datos confirman la presencia de tobermorita y analcime detectadas por las técnicas anteriores. Cabe destacar que la presencia de cuarzo en el sólido resultante del TH a 0.5 M, que se detectó por las técnicas anteriores, se confirma mediante el espectro de EDX con señal intensa de silicio en el cristal observado en la zona izquierda de la Figura 5.9a. Sin embargo en el sólido del TH a 1.0 M se confirma la mayor disolución de las fases cuarzo para la mayor formación de tobermorita y analcime.

En resumen, mediante TH a 200°C durante 4 horas y con una concentración de solución activante de 1.0 M, se forma el silicato de calcio hidratado tipo tobermorita ($[(Ca_{2.25}(Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5})(H_2O))]$), fase precursora del gel C-S-H, de manera más eficiente se consigue un material con mayor área superficial BET- N_2 que con el resto de procesos, por lo tanto tendrá una mayor reactividad. Estos resultados sugieren que el material sintetizado en estas condiciones puede ser potencialmente útil como adición al cemento Portland.

5.2. Optimización del TH

El siguientes paso es la optimización del proceso (TH) de la ceniza CB manteniendo la concentración de la solución activante (NaOH 1.0 M) y la temperatura de 200°C, pero modificando el tiempo de reacción. Se ha considerado un tiempo menor (2 horas) que permitirá reducir el consumo de recursos asociado al tratamiento de la ceniza, y tiempos mayores (6 y 12 horas) que pueden favorecer la formación de fases más puras en la reacción. En la Figura 5.10 se presentan los difractogramas de rayos X de la CB después del tratamiento a los cuatro tiempos considerados: 2, 4, 6 y 12 horas. Se incluye la curva correspondiente a la ceniza de partida para una mejor valoración de los resultados.

A la vista de los difractogramas se puede observar después de todos los TH, la desaparición de las fases portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), anhidrita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) y silvita (KCl) presentes en la ceniza de partida, como se ha observado en los procesos anteriores. Tras 2 horas de tratamiento las reflexiones de cuarzo (SiO_2) todavía son apreciables, mientras que a partir de las 4 horas de proceso prácticamente desaparecen. Como se observó anteriormente, la disolución de las fases cuarzo y calcita con el TH es importante ya que permite la incorporación de iones de calcio y silicio para la formación de las fases hidratadas tobermorita ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$) y analcime ($\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) del grupo de las zeolitas, donde se incorpora el sodio. Los difractogramas del sólido sintetizado a 4 y 6 horas son muy similares y, al aumentar el tiempo de proceso a 12 horas, se observa la disminución de la fase analcime y la incorporación del sodio en la fase cancrinita ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})$) observada en los procesos a altas concentraciones molares (3.0 M).

Figura 5.10. Difractograma de rayos X de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción:

Q-Cuarzo, SiO_2 ; C-Calcita, CaCO_3 ; P-Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; K-Silvita, KCl; S-Anhidrita, $\text{Ca}(\text{SO}_4)$; AN-Analcime, $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; N-Cancrinita, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})$; T-Tobermorite, $\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$

Los espectros de transmitancia en infrarrojo de los sólidos obtenidos tras el TH (Figura 5.11) presentan básicamente las mismas bandas de absorción que el tratamiento a 4 horas. Las variaciones más apreciables se producen al aumentar el tiempo de tratamiento hasta 12 horas, de forma coherente con los resultados de DRX. Cabe destacar concretamente las vibraciones en 678, 626 y 576 cm^{-1} debidas a la presencia de cancrinita [85] tras el proceso de 12 horas y la variación de la banda asociada con los grupos carbonato, alrededor de 1460 cm^{-1} , significativamente más intensa que en los procesos de menor duración. Esta contribución adicional debe corresponder a carbonatos de Ca o de Na amorfos, puesto que no se aprecian mediante DRX.

Figura 5.11: Espectros de transmitancia en infrarrojo de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción.

En cuanto a las pérdidas de peso observadas mediante el análisis termogravimétrico, Figura 5.12, cabe destacar que los perfiles de pérdida en peso observados para distintos tiempos de proceso son similares al obtenido para el proceso de 4 horas, con la excepción del proceso de 12 horas de duración. En este caso, se observa una curva de flujo de calor claramente diferente al resto en el rango correspondiente a los procesos de descarbonatación, lo cual es coherente con la variación de la contribución de carbonatos observada mediante espectroscopía de infrarrojo.

Figura 5.12: Curva de pérdida de peso y flujo de calor de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 5.13 se observa un aumento del valor del área BET-N₂ del sólido obtenido mediante el TH de la ceniza CB al aumentar el tiempo de proceso de 2 a 4h. Por el contrario, un aumento hasta 6 ó 12 horas da lugar a una disminución de la superficie específica del sólido. Dicha disminución puede ser estar relacionada con la formación de cancrinita. Como consecuencia, el valor mayor de área BET-N₂ se obtiene en el tratamiento de 4 h alcanzando un valor de 37.1 m²/g. Como se destacó anteriormente, este comportamiento está íntimamente relacionado con la formación de tobermorita (Ca_{2.25}(Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5})(H₂O)) como fase mayoritaria.

Figura 5.13: Superficie específica BET-N₂ de la CB y la CB después del TH (1.0 M NaOH/200°C) a diferentes tiempos de reacción.

Los resultados anteriores permiten concluir que una reducción del tiempo de proceso hasta 2 horas, provoca que la fase de cuarzo aun esté presente en la muestra sólida resultante, por lo que la formación de tobermorita, precursora del gel C-S-H, no está optimizada en dichas condiciones. Para procesos más largos, como el de 12h de duración, se observa la formación adicional de la fase cancrinita que da lugar un material con más diversidad de fases y por tanto, menor presencia de tobermorita. Por lo tanto, la formación más eficiente de la fase tobermorita, precursora del gel C-S-H, se produce con solución activante NaOH en concentración 1.0M y con TH a 200°C durante un tiempo de 4 a 6 horas. Dentro de este rango de tiempos de proceso, se considera más adecuado el de 4 horas, por el ahorro de recursos que conlleva y porque se obtiene un sólido con mayor superficie específica.

Una vez definido el proceso hidrotermal más adecuado para la valorización de la ceniza CB, es de interés caracterizar la fase líquida obtenida en el TH, en términos de pH y conductividad. El pH de la solución activante empleada, 1.0 M NaOH, es de 13.7, cercano al pH obtenido en la fase líquida después del TH óptimo, que toma valores entorno a 12.5. Los valores alcanzados son muy cercanos a los de la estabilización de las fases de silicato cálcico hidratadas, detectadas por las anteriores técnicas de caracterización. En cuanto a la evolución de la conductividad del líquido obtenido tras el TH óptimo, se observa un aumento de 5 a 100 mS/cm, con respecto al medio activante inicial. Este valor indica una alta movilidad de iones, que permite la formación de nuevas fases, como la fase tobermorita.

En adición, se considera de interés analizar la concentración del ión cloruro lixiviado a la fase líquida durante el TH óptimo, debido a que en el capítulo 4 se observó que este es el ión con mayor capacidad de lixiviación de los que componen la ceniza CB. Además, es importante determinar si este ión permanece en el sólido resultante del TH para su aplicación como adición al material base-cemento, por su posible efecto negativo sobre

la durabilidad del mismo. La concentración obtenida de iones cloruros disueltos en la fase líquida después del TH de 1.0 M/200°/4h es de 2018.19 ppm, lo que implica una lixiviación de un 7.1% del contenido total de cloruros en la ceniza CB (28500 ppm). Comparando estos resultados con la lixiviación del material de partida, apartado 4.3, el TH óptimo fomenta un mayor movimiento de los iones cloruros al líquido en relación a la lixiviación en medio neutro (agua) y básico, que era del orden del 1563.9 y 1573.13ppm respectivamente. Sin embargo, el hecho de que sólo se lixivie un 7.1% en relación al contenido en la ceniza de partida implica que, en caso de considerar el sólido resultante del TH como adición al cemento, será necesario estudiar el efecto de los cloruros sobre la durabilidad del material obtenido.

CAPÍTULO 6.

DISEÑO DE MATRICES DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES

CAPÍTULO 6. DISEÑO DE MATRICES DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES

El objetivo de este capítulo es el diseño de matrices base-cemento eco-eficientes, mediante el empleo de la ceniza de partida (CB) y la ceniza CB activada hidrotermalmente a 200°C durante 4 horas en medio NaOH 1M (CB-TH), como sustitutos parciales del cemento Portland. Para alcanzar este objetivo, se plantean dos sub-objetivos relacionados entre sí, en primer lugar se estudiarán las propiedades puzolánicas de ambos materiales (CB y CB-TH) y, en segundo lugar, se llevará a cabo el estudio mecánico y microestructural de matrices base-cemento que incorporan CB.

Las propiedades puzolánicas, se evalúan mediante el parámetro de “actividad puzolánica”, que se determina mediante el ensayo acelerado de disolución saturada de cal (DSC), descrito en el apartado 3.4.1. En adición, con el fin de evaluar y explicar la actividad puzolánica de ambos materiales, se realiza una completa caracterización de los productos de reacción tras diferentes tiempos. La caracterización se realiza por las técnicas descritas en el apartado 3.2: difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TG/ATD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energías dispersivas (EDX).

En cuanto al diseño de matrices base-cemento que incorporan la CB y la CB-TH, se realizan probetas de pasta de cemento con diferentes porcentajes de sustitución que son estudiadas desde el punto de vista mecánico y microestructural. La evaluación de los cambios que se producen en la microestructura de las pastas de cemento al incorporar ambos materiales, se realiza mediante las diferentes técnicas que fueron mencionadas en el apartado 3.2. Concretamente se han utilizado: difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TG/ATD) e Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂.

6.1. Estudio de Propiedades Puzolánicas

En la Figura 6.1 se observa el porcentaje de cal fijada por la ceniza de partida (CB) y por la ceniza CB activada hidrotermalmente (CB-TH), a 1, 7, 28 y 90 días de reacción. Los valores de cal fijada por estas muestras se comparan con los correspondientes a puzolanas normalizadas como las cenizas volantes (CV), el metacaolín (MK) y el humo de sílice (HS) [89]. Con el tiempo de reacción, tanto las cenizas de estudio (CB y CB-TH), como las puzolanas normalizadas aumentan el porcentaje de cal fijada.

Figura 6.1. % Cal fijada por la ceniza CB y la ceniza CB-TH a diferentes tiempos de reacción con disolución saturada de cal.

Como se puede observar, la CB a 1 día de reacción presenta valores negativos de cal fijada, probablemente debido a la presencia de calcita en la ceniza de partida. Al cabo de 7 y 28 días de reacción la CB alcanza valores de cal fijada del orden del 17 y 52% respectivamente, presentando una actividad puzolánica superior a la ceniza volante normalizada (CV). A los 90 días de reacción, el valor de cal fijada por CB es de un 62%. Los resultados indican que el periodo de activación de esta ceniza se alcanza mayoritariamente a los 28 días y después permanece prácticamente constante; este comportamiento es similar a otras puzolanas como el metacaolín (MK).

En el caso de la CB-TH (Figura 6.1), desde cortos tiempos de reacción (1 y 7 días) se obtienen valores de cal fijada de más del 90%. Este comportamiento se mantiene con el tiempo de reacción, de manera que después de 28 y 90 días, esta ceniza presenta valores de cal fijada superiores a los presentados por las puzolanas naturales de referencia (CV, MK y HS).

Por tanto, los resultados del ensayo de DSC (disolución saturada de cal) indican que la ceniza CB tratada hidrotermalmente (CB-TH) presenta una actividad puzolánica

significativamente mayor que la ceniza de partida e, incluso, mayor que la de las puzolanas de referencia. Este comportamiento puede relacionarse con el refinamiento de la microestructura producido por el tratamiento hidrotermal (TH), indicado por los resultados del capítulo 5.

Para evaluar los cambios en la CB y CB-TH después del ensayo de DSC y explicar los resultados obtenidos, se caracterizan el sólido obtenido tras el ensayo a distintos tiempos de reacción mediante las técnicas de DRX, TG/ATD, isothermas de adsorción-desorción de N₂ y SEM/EDX. En la Figura 6.2, muestra los difractogramas de rayos X de las cenizas iniciales, CB y CB-TH, y después del ensayo de DSC a diferentes tiempos de reacción.

Figura 6.2. Difractograma de Rayos X del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB y CB-TH a diferentes tiempos de reacción:

Q-Cuarzo, SiO₂; C-Calcita, CaCO₃; P-Portlandita, Ca(OH)₂; K-Silvita, KCl; S-Anhidrita, Ca(SO₄); H-Hidrocalumita, β-Ca₄Al₂O₆Cl₂·10H₂O; AN-Analcime, Na(Si₂Al)O₆·H₂O; T-Tobermorite, Ca_{2.25}(Si₃O_{7.5}(OH)_{1.5})(H₂O)

Como se puede observar, las principales fases cristalinas encontradas (fichas JCP en Anexo 1) en la ceniza CB después del DSC a 1 día son las mismas encontradas en la ceniza de partida con excepción de la silvita (KCl). A tiempos de reacción superiores a 7 días se observa la desaparición de la portlandita (Ca(OH)₂) y la formación de una nueva fase tipo AFm, hidrocalumita (β-Ca₄Al₂O₆Cl₂·10H₂O), en la que probablemente se fija el cloro derivado de la silvita (KCl) y el aluminio presente en la composición química de CB (Figura 6.2). Las fases AFm pertenecen a la familia de los aluminatos de calcio hidratados y se producen habitualmente en la hidratación de las pastas de cemento, en

las que su formación depende de la composición del cemento, el tiempo y las condiciones de hidratación. La formula representativa de la hidrocalumita es $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde X es un anión con una sola carga (ejemplo: cloro) o la mitad de un doble anión cargado (ejemplo: sulfato, carbonato y aluminosilicato) [90]. Con el aumento del tiempo de reacción se puede observar como esta nueva fase se hace más cristalina, aumentando la intensidad de su pico principal en $11.4 \pm 2\theta$. El desarrollo de esta fase puede ser responsable del incremento de cal fijada en el ensayo de DSC de la CB.

Los difractogramas de los sólidos obtenidos después del ensayo de DSC de CB-TH a diferentes tiempos de reacción mantienen las fases cristalinas presentes en el sólido inicial, CB-TH, con variaciones en la intensidad de picos de estas fases. Con el aumento del tiempo de reacción decrece la intensidad de los picos correspondientes a la analcime y aumenta la intensidad de los picos relacionados con la tobermorita y la calcita.

Los espectros de absorción en IR de las muestras obtenidas de la reacción de CB, Figura 6.3, muestran la desaparición del pico estrecho centrado en 3642 cm^{-1} con el tiempo de reacción, asociado a la fase portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Después de los 7 días de reacción de DSC, esta fase desaparece como se pudo observar por DRX (Figura 6.2). Con el tiempo de reacción la banda centrada en 3430 cm^{-1} , asociada con la presencia de agua, se hace más pronunciada por la aparición de la nueva fase hidratada, hidrocalumita ($\beta\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) que posee 10 moléculas de agua. Las vibraciones de enlaces Si-O correspondientes al cuarzo (SiO_2) pueden ser asociadas a la banda entre $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ con mínimo en 1116 cm^{-1} . A través del DSC el mínimo de la banda de absorción en este rango, se hace más claro en 966 cm^{-1} , debido a posibles silicatos hidratados amorfos ya que no se detectan por DRX, cuya contribución relativa aumenta. Por otro lado, se puede observar una banda de absorción en 1427 cm^{-1} junto a picos en 875 y 711 cm^{-1} , asociada a la presencia de calcita (CaCO_3). Con el tiempo de ensayo la banda centrada en 1427 cm^{-1} se hace más ancha debido a las contribuciones de otros carbonatos amorfos, adicionales a la calcita (CaCO_3) detectada por DRX. En relación a la vibración por deformación del enlace O-Al-O debido a la presencia de la hidrocalumita ($\beta\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) se puede observar por la banda en 780 cm^{-1} [91].

En cuanto a las muestras obtenidas en el ensayo de DSC de CB-TH se observa que las bandas de absorción relacionadas con la presencia de agua, 3430 y 1625 cm^{-1} , son más pronunciadas con el aumento del tiempo de reacción posiblemente debido a la presencia de tobermorita ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$) detectada por DRX. La absorción debida a los grupos carbonato, especialmente la banda a 1450 cm^{-1} se ve claramente modificado por el proceso de DSC a diferentes tiempos de reacción. A mayor tiempo de reacción esta banda es más pronunciada debido a la contribución de calcita, que como se observa mediante DRX (Figura 6.2), aumenta ligeramente con el tiempo de reacción. La banda de silicatos, entre 1200 y 800 cm^{-1} , muestra una mayor absorción con respecto a la banda

de carbonatos e incluye diferentes contribuciones asociadas a los diferentes tipos de enlace Si-O y Al-O en analcime y tobermorita, observados anteriormente.

Figura 6.3. Espectros de absorción en infrarrojo del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB y CB-TH a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 6.4 se observan los cambios inducidos por el ensayo de DSC a través del análisis térmico diferencial (TG/ATD). En el caso de la ceniza CB sometida al ensayo de DSC muestra un pico endotérmico centrado en 140°C a los 7, 28 y 90 días de ensayo, que puede ser atribuido a la presencia de hidrocalumita [91]. Con el tiempo de ensayo se puede observar un aumento de pérdida en peso (sombreado A en Figura 6.4) en torno a este pico endotérmico (25-250°C), que puede estar relacionado con la mayor intensidad de hidrocalumita detectada por DRX y el aumento de la presencia de silicatos hidratados amorfos indicada por los espectros de absorción en infrarrojo. En adición, en las curvas de CB inicial y después de 1 y 7 días de ensayo, se observan picos endotérmicos centrados en 387, 409 y 423°C, respectivamente, debidos a la descomposición de portlandita que desaparece después de los 7 días. Las bandas relacionadas con la descomposición de la calcita, 655-690°C, se ven modificadas a través del ensayo de DSC en todos los tiempos de reacción dando lugar a un pico endotérmico claramente desplazado a 728°C que confirma la presencia de otros tipos de carbonatos. También el pico endotérmico a 850°C relacionado con la presencia de KCl desaparece con el ensayo de DSC como se ha observado en DRX.

Las curvas del análisis térmico relacionadas con el CB-TH después del ensayo de DSC presentan cambios menos significativos que en el caso de CB, de manera coherente con

lo que se detectó por las anteriores técnicas. La pérdida de peso continua por debajo de 250°C es debida al agua ocluida en las fases hidratadas de la muestra: analcime y tobermorita. La descomposición de la calcita se puede observar por el pico endotérmico que pasa de estar centrado en 644°C en la CB-TH a 718°C (sombreado B en Figura 6.4). A temperaturas mayores, la cristalización de silicatos de aluminio y silicatos de calcio derivados de analcime y tobermorita, respectivamente, se observa por el pico exotérmico que pasa de 742 a 834°C.

Figura 6.4. Curvas de pérdida de peso y flujo de calor del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB y CB-TH a diferentes tiempos de reacción.

El aspecto morfológico de las cenizas, CB y CB-TH, después del DSC a 28 días de reacción obtenido por SEM se muestra en la Figura 6.5 y Figura 6.6, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 6.5a se comprueba la presencia de hidrocalumita en la ceniza CB, por el cristal que presenta señales principales de Ca, Al y Cl. También, se puede observar cristales con señales de Ca, Al y S en la Figura 6.5b. En la Figura 6.5c, se puede observar zonas de geles que presentan principalmente señales de Ca, Si, Al y Mg. Esto puede estar relacionado con posibles silicatos hidratados amorfos que se detectan por FTIR.

Figura 6.5. Imágenes SEM y espectros EDX del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB a 28 días de reacción.

Figura 6.6. Imágenes SEM y espectros EDX del sólido obtenido después del ensayo de DSC de la ceniza CB-TH a 28 días de reacción.

En cuanto a la ceniza CB-TH después del DSC, se puede observar su morfología general en la Figura 6.6a. En la Figura 6.6b se observa la formación de geles que pueden estar asociados a la presencia de tobermorita. Esto se puede confirmar por las principales señales de Ca y Si. En adición, se confirma la presencia de analcime en la Figura 6.6c mediante su morfología trapezoidal más reaccionada debido al ensayo DSC. En el espectro EDX de estos cristales, se detectan señales de Si, Al y NA, principales compuestos de la analcime con traza de Ca debido al calcio presente en la disolución de reacción. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por las anteriores técnicas de caracterización.

Se puede concluir que tanto la ceniza de partida, CB, como la tratada hidrotermalmente, CB-TH, se pueden considerar potencialmente adecuadas como material puzolánico debido a la actividad puzolánica que presentan. Esta actividad puzolánica da lugar al desarrollo de las fases hidratadas observadas por las diferentes técnicas de caracterización. En el caso de la ceniza CB, se observa la formación de la hidrocalumita que se hace más pronunciada a mayor tiempo de reacción en el ensayo de DSC. La formación de esta fase es de especial interés, ya que fija el cloro presente en la ceniza de partida y por silicatos hidratados. En cuanto a la CB-TH, sufre solo ligeros cambios en la intensidad de las fases cristalinas con el tiempo de reacción en el ensayo de DSC, manteniendo las fases cristalinas analcime y tobermorita. Este comportamiento es coherente con la actividad puzolánica, ya que con el tiempo de reacción tiene solo ligeras variaciones en el porcentaje de cal fijada.

6.2. Estudio de Cementos Eco-eficientes

6.2.1. Matrices de estudio

Como se pudo observar en el apartado anterior, la ceniza de biomasa (CB) y la ceniza tratada hidrotermalmente (CB-TH) poseen actividad puzolánica comparable con puzolanas normalizadas, por tanto resulta de interés su posible empleo como sustitutos parciales del cemento Portland. Por lo tanto, el principal objetivo de este apartado es evaluar el efecto de estas “nuevas puzolanas” para el diseño y fabricación de matrices de cementos eco-eficientes. Para ello, se sustituye parcialmente un cemento Portland 42.5 R por la ceniza CB y por la ceniza CB-TH. Los porcentajes de sustitución empleados son de 0, 10 y 20%. Estos porcentajes se eligen siguiendo las directrices de la composición de los cementos comunes en la norma UNE-EN 197-1 [40], donde se establecen los porcentajes de sustitución de un cemento Portland mixto (entre un 6 y un 20%). En la Tabla 6.1 se recoge la nomenclatura empleada para las diferentes sustituciones de cemento por CB y CB-TH.

Tabla 6.1. Nomenclatura empleada para las matrices con diferentes porcentajes de sustitución.

Matrices	CEM I 42.5 R (%)	CB (%)	CB-TH (%)
CB-0	100	0	0
CB-10	90	10	0
CB-20	80	20	0
CB-TH10	90	0	10
CB-TH20	80	0	20

Para evaluar estas nuevas matrices de cementos eco-eficientes se considera inicialmente la fabricación de probetas de pasta de cemento para el estudio de sus propiedades físico-mecánicas y microestructurales. Las pastas se estudian en probetas prismáticas de $10 \times 10 \times 60$ mm considerando la norma UNE-EN 196-3 [54] para su amasado. En todos los casos se emplea una relación agua/mezcla cementante (a/mc) de 0.5, entendiendo como mezcla cementante (mc) la mezcla: cemento Portland+CB o cemento Portland+CB-TH o en el caso de las probetas de referencia, solo cemento Portland. Las probetas se desmoldan a las 24 horas y se curan en tanques de agua hasta la edad de ensayo (ver apartado 3.4).

6.2.2. Propiedades físicas de las pastas de cemento eco-eficiente

La Tabla 6.2 muestra las propiedades físicas de las pastas de cemento, entre las que se pueden observar los valores de consistencia normal, considerada como la demanda de agua (relación a/mc) necesaria para obtener una pasta de cemento con una consistencia en la cual el aparato Vicat penetre en la pasta hasta una distancia de entre 8 y 4 mm del fondo. Es decir, el agua necesaria para obtener una matriz base-cemento con una buena trabajabilidad. Como se puede observar, la adición de CB apenas afecta la trabajabilidad ya que las pastas CB-10 y CB-20 tiene valores de consistencia normal de 28 y 29%, respectivamente, similar a la matriz de referencia (CB-0). Sin embargo, la adición de CB-TH (CB-TH10 y CB-TH20) afecta significativamente a la trabajabilidad de dichas matrices, incrementando la consistencia normal hasta un 42 y 51% en relación a la referencia (CB-0), respectivamente.

Tabla 6.2. Propiedades físicas de las pastas de cemento

	CB-0	CB-10	CB-20	CB-TH10	CB-TH20
Consistencia Normal, [%]	27.0	28.1	29.0	41.8	50.6
Inicio de Fraguado, [min.]	100	140	140	150	135
Final de Fraguado, [min.]	161	239	274	280	266
Expansión, [mm]	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0

Las diferencias observadas en los valores de consistencia normal se pueden explicar por los valores del área BET-N₂ de las mezclas (material cementante) consideradas en la preparación de las pastas de las distintas matrices (Figura 6.7). Como se observó en el capítulo 5, el tratamiento hidrotermal da lugar a un refinamiento de la microestructura pasando de un valor de superficie específica de 4.9 m²/g de la CB a 37.1 m²/g para la CB-TH, en ambos casos valores superiores al cemento Portland 42.5 R (1.5 m²/g). Por consiguiente, las mezclas que contienen CB poseen una superficie específica de 1.5 m²/g

en el caso de CB-10 y de $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ en el caso de CB-20, en ambos casos valores similares a CB-0. Sin embargo, las mezclas con CB-TH tienen valores significativamente más altos alcanzando 3.68 y $6.49 \text{ m}^2/\text{g}$ para CB-TH10 y CB-TH20, respectivamente. Este cambio en la microestructura de la mezcla cementante (cemento + adición) puede ser la principal razón del aumento de la demanda de agua para obtener una buena trabajabilidad cuando se utiliza CB-TH para la elaboración de pasta de cemento.

Figura 6.7. Superficie específica BET-N₂ de las mezclas cementantes de estudio.

En cuanto al valor del inicio de fraguado de todas las pastas en estudio, se puede observar que se encuentra entre 100 a 150 minutos, cumpliendo con el requisito establecido por la norma UNE 197-1 [40] para cementos con clase de Resistencia 42.5 R (>60 min). Tanto la adición de CB como de CB-TH producen un retraso mayor de 35 minutos en el inicio de fraguado en comparación con CB-0. Este comportamiento se ha observado por otros autores en sustituciones de cemento Portland por ceniza volante [92]. El retraso en el tiempo de fraguado se puede relacionar con la presencia de metales como el cromo y el zinc que han sido detectados en la ceniza CB (tabla 4.1) al igual que en otras cenizas de biomasa [16], y que son conocidos como causantes de retraso en el tiempo de fraguado del cemento Portland [93, 94].

El final de fraguado no tiene un tiempo establecido por norma, sin embargo se puede apreciar un comportamiento similar al observado en el inicio de fraguado. La adición de CB y CB-TH da lugar a tiempos de final de fraguado mayores que CB-0. No obstante, en las pastas que contienen CB el tiempo final de fraguado aumenta de manera significativa con el incremento de CB, desde un 10 a un 20%, mientras las pastas que contienen CB-TH son similares considerando el error de ensayo (± 15 min). Este comportamiento sigue la misma tendencia del inicio de fraguado.

Debido al alto contenido de óxido de calcio de la ceniza de partida, con CaO superior a 10% [40], y con el fin de estimar el posible riesgo de expansión debido a la hidratación de este óxido, se realiza la prueba de estabilidad de volumen según la norma UNE-EN 196-3 [54]. Los resultados de la Tabla 6.2 muestran una expansión de 0.5 mm en el cemento de referencia mientras que las matrices con adición de CB y CB-TH no presentan expansión. Por tanto todas las pastas de cemento estudiadas cumplen con los requisitos de expansión establecidos por la norma (menor que 10 mm) para una consistencia normal de cemento.

En definitiva, las propiedades físicas de las pastas de cemento con CB y CB-TH varían ligeramente en comparación con la de referencia CB-0. Al igual que las pastas con cenizas volantes normalizadas, la adición de CB y CB-TH da lugar a mayores valores de consistencia normal, mayores tiempos de fraguado y no implican riesgos de expansión.

6.2.3. Propiedades mecánicas

Con el fin de estudiar y evaluar el efecto de la adición de CB y CB-TH en el comportamiento mecánico de las matrices base-cemento eco-eficientes, se estudian las resistencias a compresión. La Figura 6.8 muestra los valores de resistencias a compresión (R_c) de las pastas de cemento hasta 365 días de hidratación. En todas las matrices se observa un aumento continuo de R_c con el tiempo de curado, por lo que la adición de CB y CB-TH no afecta el desarrollo de resistencias. Sin embargo, se pueden observar diferencias significativas en los valores de R_c por la adición de CB y CB-TH, y por el porcentaje de adición en relación a las de la matriz de referencia.

Figura 6.8. Resistencias a compresión de las pastas de cemento a diferentes edades de curado.

Cabe destacar que al añadir un 10% de CB se obtienen valores de R_c a partir de los 28 días comparables con la matriz de referencia CB-0, alcanzando valores de 20.2 y 47.0 MPa a los 2 y 28 días, respectivamente. Estos valores cumplen con las especificaciones de la norma UNE-EN 197-1 para un mortero con clase de resistencia 42.5 R [40], donde se requieren resistencias a 2 días de curado iguales o superiores a 20 MPa y a 28 días valores de resistencias entre 42.5-62.5 MPa. Con el aumento de CB hasta el 20%, las resistencias disminuyen alcanzando valores de solo 17.5 y 36.2 MPa a los 2 y 28 días, respectivamente. Esta matriz cumple con las especificaciones de la norma para un mortero con clase de resistencia 32.5 N [40].

Las pastas de cemento que contienen CB-TH presentan mayores valores de R_c a 2 días de curado que la pasta de referencia y las que contienen CB. Sin embargo con el tiempo de curado estas matrices presentan un menor incremento en resistencias, por lo que a partir de los 7 días de curado los valores se mantienen por debajo de las matrices CB-0 y CB-10. No obstante, CB-TH10 alcanza valores de 22.9 y 39.6 MPa a 2 y 28 días respectivamente, comparable con un cemento Portland con clase de resistencia 32.5 R. Con el aumento del porcentaje de sustitución de CB-TH, de 10 al 20%, y después de los 7 días de curado, los valores de R_c disminuyen como se observa con la adición de CB.

Para las pastas que incorporan CB se observa que a 2 días de curado, los valores de R_c se encuentran por debajo de CB-0, lo que puede estar relacionado con la menor cantidad de cemento y con la actividad puzolana negativa de CB que se observó en la Figura 6.1. Con el tiempo de curado estas pastas de cemento presentan un continuo aumento de R_c de manera coherente con el desarrollo normal de las reacciones de hidratación. A los 365 días, las pastas CB-10 y CB-20 alcanzan valores de R_c de 64.2 y 60.6 MPa, respectivamente, valores comparables con CB-0 dentro del error experimental.

Las pastas de cemento que contienen CB-TH presentan mayores valores de R_c a 2 días de curado, lo que puede estar relacionado con la alta actividad puzolánica a edades tempranas de esta ceniza tratada hidrotermalmente. Sin embargo, con el tiempo de curado estas pastas de cemento presentan un menor incremento en resistencias. De hecho, se observa una disminución de los valores de R_c de las CB-TH10 y CB-TH20 en relación con la referencia de un 0.8 y 21.7%, respectivamente a 90 días, y de un 6.8 y 22.5%, respectivamente a los 365 días.

6.2.4. Microestructura de las matrices de pasta de cemento eco-eficiente

Con el fin de obtener una visión más profunda del desarrollo de las resistencias mecánicas de las diferentes muestras se analiza la microestructura de las pastas de cemento con relación agua/mc de 0.5 a diferentes tiempos de curado. La Figura 6.9 confirma que las principales fases cristalinas en el difractograma de las pastas de

referencia (CB-0) hidratadas a los 2 y 90 días son las esperadas para un cemento Portland [34]: alita (Ca_3SiO_5), belita ($\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$), aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3), con las variaciones esperadas de las intensidades de los picos de 2 a 90 días de hidratación. En adición, se observa una fase AFm, un monocarboaluminato ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

Figura 6.9. Difracción de rayos X de las pastas de cemento a diferentes edades de curado: Q-Cuarzo, SiO_2 ; C-Calcita, CaCO_3 ; P-Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; C_2 -Belita, $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$; C_3 -Alita, Ca_3SiO_5 ; A-Aluminato Tricálcico, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; E-Etringita, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{O}_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; A_N -Analcime, $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})$; O-Monocarboaluminato, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; G-Gismondina, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Como se puede observar en la Figura 6.9, la principal diferencia en las muestras que contienen CB en relación a la referencia es la presencia de los picos de cuarzo, que se observan con mayor intensidad en CB-20. La presencia de cuarzo puede asociarse al alto contenido de SiO_2 en la ceniza de partida, sección 4.1.1. Con el tiempo de curado, el cuarzo disminuye por la reacción de hidratación del material cementante. En CB-10 a 2 días se observa un pico con máxima intensidad en $27.9^\circ 2\theta$, que es más significativo en CB-20 a la misma edad. Este pico corresponde al aluminato-silicato hidratado, gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), que pertenece al grupo de las zeolitas. La aparición de esta nueva fase cristalina y la presencia de cuarzo en las probetas con CB puede estar relacionada con la menor resistencia a compresión que se observa en las pastas que contienen CB a edades tempranas (Figura 6.9), ya que para su formación no permite la incorporación de iones en el gel C-S-H.

Con respecto a las pastas con la adición de CB-TH cabe destacar que la fase principal de la adición, la tobermorita, no se detecta en las pastas debido a su posible disolución para la formación del gel C-S-H. El desarrollo eficiente de esta fase amorfa puede ser la responsable de las altas resistencias iniciales de las pastas de cemento que contienen esta ceniza tratada hidrotermalmente. Por este motivo, para mayor porcentaje de sustitución de CB-TH se obtienen mayores resistencias iniciales, siendo CB-TH20 la matriz con mayor resistencia a 2 días de curado. En esta matriz también se observa a 2 días la presencia de analcime, que se debe a la presencia de esta fase en la CB-TH de partida (Capítulo 5). Esta fase desaparece a los 90 días de curado, lo que sugiere su disolución tras el proceso de hidratación del material cementante. La disolución de la analcime permite que el Na y el Al se incorporen a los fases formadas en la hidratación, dando lugar a geles N-A-S-H y C-N-A-S-H [95] de menores prestaciones mecánicas que el gel C-S-H. Este puede ser el factor determinante de las menores resistencias mecánicas de las matrices que incorporan CB-TH a mayores tiempos de curado.

Los cambios en las pastas de cemento de las diferentes matrices se confirman mediante análisis térmico diferencial. Todas las curvas del análisis térmico diferencial se recogen en el Anexo 2 mientras en la Tabla 6.3 se recoge la cuantificación de pérdida de peso en los rangos correspondientes al agua de gel y agua de portlandita. La pérdida en peso se determina de acuerdo a la derivada de la curva terogravimétrica (DTG), entre 90-154°C y 434-452°C para el agua de geles y la portlandita [73], respectivamente. Como se puede observar, todas las matrices en estudio presentan un aumento en la pérdida de peso en todos los rangos con el tiempo de curado, correspondiente a la hidratación de las pastas de cemento.

Tabla 6.3. Pérdida de peso de las pastas de cemento a diferentes edades de curado.

Matrices	Tiempo curado	Pérdida de peso, [%]	
		Agua de Gel	Agua de Portlandita
CB-0	2 días	4.71	3.29
CB-10		4.52	3.66
CB-20		3.56	3.24
CB-TH10		3.64	2.79
CB-TH20		3.79	2.59
CB-0	90 días	6.68	4.55
CB-10		6.22	4.48
CB-20		6.33	4.06
CB-TH10		6.23	4.11
CB-TH20		5.98	3.51

En las matrices cementantes que contienen CB se observa una disminución del contenido de agua de gel a los 2 días al aumentar la proporción de CB de 0 a 20%. Esta menor cantidad de gel es coherente con la formación de gismondina indicada por DRX y con la disminución de la resistencia a compresión que presentan estas matrices en la Figura 6.8a. Con el tiempo de curado, a los 90 días, no se observan diferencias del contenido de agua de gel con el porcentaje de adición de CB y se observa una ligera

disminución del contenido de agua de portlandita en CB-20 que se puede relacionar con la actividad puzolánica de la ceniza CB.

En cuanto a las matrices que contienen CB-TH se puede observar a los 2 días de curado una cantidad de agua de portlandita significativamente menor que CB-0, lo que puede ser debido al consumo de portlandita por la alta actividad puzolánica de la ceniza CB-TH desde el inicio de la reacción.

Los resultados anteriores se completan con los datos obtenidos a través de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , Figura 6.10. La distribución del tamaño de poros en todas las muestras se encuentra entre diámetros de 0.5 y 200 nm. A cortas edades apenas se observan diferencias entre las diferentes matrices de estudio. Con el tiempo de curado se puede observar un desplazamiento de la distribución hacia poros de menor tamaño, que indica un refinamiento de la microestructura por el proceso de hidratación de las pastas.

Figura 6.10. Distribución de tamaño de poros de las pastas a diferentes tiempos de curado.

A 2 días de curado, las pastas de cemento que contienen CB muestran un tamaño de poro similar, centrados en 12.0 nm y con mayor volumen de poro en relación a CB-0. Con el tiempo de curado, a los 90 días, la contribución principal se desplaza a valores de diámetro menores, de 7.8 nm, manteniendo una pequeña contribución de poros de diámetro de 12 nm que se observa por el pequeño hombro de la Figura 6.10. Este hombro relacionado con diámetros de poro mayores, es más pronunciado en CB-20, lo que puede estar relacionado con su resistencia a compresión menor que CB-10.

Asimismo, a 2 días las pastas que contienen CB-TH muestran un tamaño de poro mayor que las pastas con CB, con un diámetro medio de alrededor de 25 nm. Con el tiempo de curado, estas muestras presentan una contribución principal en 7.8 nm y una contribución de diámetros de 12 nm que es mayor que en las muestras con CB. La contribución de poros grandes, más pronunciada en las matrices con CB-TH puede estar relacionada con su menor resistencia a compresión.

En resumen, la adición de CB y CB-TH modifica la microestructura de las matrices base-cemento y por consiguiente varía el desarrollo de sus resistencias mecánicas. Las pastas que incorporan CB a 2 días de curado presentan la fase gismondine y mantienen parte del cuarzo presente en la ceniza de partida. La formación de estas fases no permite la incorporación de iones en el gel C-S-H, lo que justifica la menor resistencia a compresión que se observa en las pastas que contienen CB a edades tempranas (Figura 6.9). Por su parte, la alta actividad puzolánica inicial de CB-TH (en 1 día de reacción fija un 92.5 % de cal) da lugar a un aumento de la resistencia a compresión a 2 días de las matrices CB-TH10 y CB-TH20 del 3.6 y 10.7 %, respectivamente, en relación con una matriz 100 % cemento Portland.

Con el tiempo de curado, en las pastas que incorporan CB se observa un aumento en las resistencias. Con un 10% de CB se alcanzan valores de R_c comparables e incluso superiores a 90 días de curado a los de referencia (CB-0). Esta matriz, a su vez presenta un mayor refinamiento de la microestructura, con una contribución mayoritaria de poros de 5.3 nm de diámetro (Figura 6.10) y mayor contenido de agua de gel (Tabla 6.3) que CB-20.

En cuanto a las pastas con CB-TH, presentan una menores resistencias a compresión que CB-0, de manera más acusada en el caso de CB-TH20 con una disminución del 21.7% a los 90 días de curado. Estos resultados se relacionan con la disolución de la fase analcime que permite que el Na y el Al se incorporen a los fases formadas en la hidratación, dando lugar a geles N-A-S-H y C-N-A-S-H de menores prestaciones mecánicas que el gel C-S-H.

Por consiguiente, los resultados indican que es más conveniente, desde el punto de vista microestructural y mecánico la adición de la ceniza CB a las pastas de cemento, que la adición del sólido CB-TH. Dado que el empleo de CB-TH implica además el consumo añadido de tiempo y recursos asociado al tratamiento hidrotermal, se descarta el empleo de esta adición en los nuevos materiales eco-eficientes. Se selecciona, por tanto, la ceniza CB como mejor sustituto parcial del cemento Portland, de manera que en los siguientes capítulos se analizaran las propiedades de la nuevas matrices base-cemento CB-10 y CB-20.

CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES

CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES

El principal objetivo de este capítulo es el estudio de la viabilidad de empleo de los nuevos cementos eco-eficientes que incorporan CB como sustituto parcial del cemento Portland en el campo de los materiales de construcción. Partiendo de los resultados del capítulo anterior, se realiza un estudio macroscópico más profundo de las propiedades de estas matrices eco-eficientes tanto en pastas como en morteros, con especial interés en los cementos eco-eficientes que contienen CB en un 10 y 20% de sustitución, cuyas propiedades reflejan un comportamiento similar al cemento Portland.

En primer lugar, el estudio de las pastas de cemento eco-eficientes del capítulo 6 se completa mediante ensayos de dureza de la superficie y análisis del calor de hidratación, que son propiedades de interés con vistas a la aplicación de estas matrices eco-eficientes en materiales de construcción. Una vez completado el estudio de las pastas de cemento, se aborda el siguiente paso del desarrollo de materiales de construcción eco-eficientes con el estudio de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de morteros con la adición de CB en las mismas proporciones del 10% y el 20% consideradas.

Por último, como se ha podido observar en el capítulo 3, las matrices CB difieren de las cenizas volantes y puzolanas normalizadas empleadas en materiales base-cemento por su composición química. En concreto, cuentan con un contenido en álcalis y cloruros que puede limitar el empleo de las mismas en estos materiales. Por este motivo, se considera de interés ampliar el estudio de estos nuevos materiales base-cemento eco-eficientes evaluando diferentes aspectos de durabilidad.

7.1. Propiedades de pastas de cemento eco-eficientes

7.1.1. Dureza de la superficie

Para completar el estudio de las pastas de cemento se realiza el ensayo de dureza de la superficie de las pastas de cemento estudiadas, CB-0, CB-10 y CB-20. La dureza de la superficie es una característica de los materiales que puede indicar la calidad de un material y su posible tiempo de uso. Diferentes investigaciones se han centrado en el estudio de la dureza de la superficie de materiales base-cemento sometidos a diferentes condiciones/medios [96, 97]. En este apartado se analizan los resultados del ensayo de dureza descrito en el apartado 3.43 para estudiar el posible efecto que produce la incorporación de CB en el material base-cemento en comparación con una matriz 100% cemento Portland.

Para este ensayo, se estudian muestras cúbicas de 30 × 30 mm de pasta de cemento eco-eficiente (CB-0, CB-10 y CB-20) a diferentes edades de hidratación: 14, 28 y 64 días. La medida de la dureza de la superficie se obtiene a partir del valor medio de 20 medidas realizadas en la cara de la probeta que queda expuesta al medio ambiente en el molde. Los resultados de dureza de superficie obtenidos se presentan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Dureza de superficie de las pastas con CB.

Tiempo de curado, [días]	Dureza de superficie, [HL _c] ± Desviación estándar					
	CB-0		CB-10		CB-20	
14	309.00	± 11.31	266.50	± 16.26	266.67	± 14.22
28	346.50	± 13.44	323.67	± 02.31	262.50	± 14.75
64	452.67	± 06.11	425.00	± 02.83	396.00	± 01.41

Como se puede observar, Tabla 7.1, en todas las muestras la dureza aumenta con el tiempo de hidratación de 14 a 64 días de curado. En los resultados se observa una disminución de dureza con la incorporación de ceniza, con mayor disminución para el 20% de sustitución. Estos resultados son coherentes con lo que era de esperar a partir de las resistencias a compresión, una ligera disminución de dureza con la adición de CB y un aumento de dureza con el tiempo de curado. Estos valores de dureza se encuentran cercanos a los obtenidos por Coombes y col. en la superficie del hormigón de control, matriz de cemento Portland curada en agua 28 días (dureza de 330-410) [97].

7.1.2. Calor de hidratación

La hidratación del cemento es una secuencia de reacciones químicas que son las responsables del fraguado y el endurecimiento de los materiales base-cemento. Por tanto, se completa el estudio de las propiedades de las pastas de cemento eco-eficiente con el estudio de la hidratación de las pastas CB-0, CB-10 y CB-20 para analizar el efecto de la incorporación de CB.

La reacción de hidratación se sigue a través de la calorimetría de conducción isoterma, que mide la evolución del flujo de calor y el calor liberado. A partir de las curvas del flujo de calor se pueden identificar las reacciones de hidratación de las pastas [98]. La Figura 7.1 muestra una representación esquemática de la hidratación del cemento.

Figura 7.1. Representación esquemática de la evolución del calor en la hidratación del cemento [98].

En los primeros minutos de la hidratación, se observa claramente una elevada liberación de calor que decae rápidamente, relacionada con la disolución de sulfatos y aluminatos alcalinos y formación de etringita (fase AFt). Sigue de un periodo de inducción durante las primeras horas de hidratación, con una baja liberación de calor. Este periodo está asociado con la formación de productos hidratados tempranos (CH y C-S-H) alcanzando una super-saturación de Ca^{+2} . Luego se observa un periodo de aceleración (3-12 horas) en el que el flujo de calor aumenta hasta un pico máximo. En este periodo disminuye la concentración de Ca^{+2} dando lugar a las reacciones químicas del C_3S para formar los productos hidratados, C-S-H y CH. En esta etapa se produce a su vez la solidificación de la pasta y la disminución de la porosidad. Tras el pico máximo de flujo de calor (>12 horas) se produce un periodo de desaceleración donde la hidratación del C_2S es más significativa y continúa la formación de C-S-H y CH. En este periodo, donde disminuye el flujo de calor, también disminuye la porosidad de la pasta. El hombro que se puede presentar en este último periodo está relacionado con la formación de monosulfatos. [34, 98]

La Figura 7.2 muestra la evolución del flujo de calor (mW/g) de las pastas de cemento que incorporan CB (CB-0, CB-10 y CB-20) a una temperatura de curado de 25°C. Las curvas de todas las muestras presentan un comportamiento similar a la representación esquemática de la hidratación del cemento, Figura 7.1, incluyendo el hombro en el periodo de desaceleración. Las principales diferencias entre las matrices de estudio se pueden observar en el desplazamiento de los picos/hombros y el máximo de flujo de calor que alcanza cada una.

Figura 7.2. Flujo del calor de hidratación de las pastas de cemento a temperatura ambiente.

En el periodo de aceleración se puede observar cómo las matrices CB-0 y CB-10 comienzan con un flujo de calor similar y superior a CB-20. En la pendiente de aceleración de CB-0, se puede observar que entre las 2 y 3 horas de hidratación comienza a disminuir dicha pendiente, dando lugar a la solidificación de la pasta que es coherente con los resultados de fraguado en el Capítulo 6 (final de fraguado: 2h41m). Sin embargo las matrices CB-10 y CB-20 continúan el periodo de aceleración hasta aproximadamente las 3.5-4.5 horas, coincidiendo también con los tiempos finales de fraguado de las pastas observados en el Capítulo 6, 3h 59m y 4h 34m, respectivamente. Se puede observar como en las matrices CB-10 y CB-20 se alcanza el flujo de calor máximo a tiempos más cortas que CB-0, indicando una aceleración de la hidratación. Estos comportamientos pueden estar relacionado con el contenido de $\text{CaO}_{\text{libre}}$ de CB (4.26%), que reacciona rápidamente con el agua [99].

Con el aumento de CB, del 10 al 20%, el valor del flujo de calor máximo disminuye de 4.43 mW/g a 4.09 mW/g. Estos valores son comparables con el flujo de calor máximo de CB-0, 4.30 mW/g. Como se puede observar, la matriz CB-10 presenta un aumento en el flujo de calor máximo de solo un 3% en relación con CB-0, y con el tiempo de hidratación el flujo de calor disminuye manteniéndose por debajo de la curva de CB-0. Por lo contrario, la matriz CB-20 presenta una disminución del de calor máximo de un 5% con respecto a CB-0 (5%) que puede ser debido al efecto de sustitución de cemento contrarreste el calor de hidratación [100, 101]. Los valores de todas las matrices de

estudio son comparables con resultados de matrices 100% cemento Portland en otras investigaciones (4.0-4.5 mW/g) [101].

En cuanto al hombro que se observa en el periodo de desaceleración, Figura 7.2, se puede observar que con la incorporación de CB hay un ligero desplazamiento a tiempos mayores que indica un retraso en la formación de los monosulfatos por la presencia de ceniza.

En la Figura 7.3 se muestra el calor de hidratación de las pastas estudiadas. En todas las curvas se observa un comportamiento similar: el calor de hidratación aumenta rápidamente en las primeras horas de reacción debido fundamentalmente a las reacciones exotérmicas que se producen hasta conseguir una estabilización del calor a tiempos mayores. En los primeros tiempos, hasta aproximadamente 10h30m, la matriz CB-10 posee un ligero aumento de calor en relación a CB-0. Este aumento está relacionado con que CB-10 posee un mayor flujo de calor máximo, como se observó en la Figura 7.2. Sin embargo, el principal cambio con la adición de CB (CB-10 y CB-20) es un menor desprendimiento de calor en la hidratación en relación al cemento de referencia. Este comportamiento coincide con los datos obtenidos por Thongsanitgam y col [102], Rahhal y col [103], y Nocuñ-Wczelik [104] en matrices que incorporan ceniza volante. La principal razón de esta ligera disminución de calor (3.1 y 9.5% para CB-10 y CB-20 en relación a CB-0, respectivamente) puede ser una menor reactividad de la ceniza, con respecto al cemento Portland.

Figura 7.3. Calor de hidratación de las pastas de cemento a temperatura ambiente.

7.2. Propiedades de morteros eco-eficientes

7.2.1. Propiedades físicas

Para evaluar la viabilidad de aplicación de los nuevos cementos eco-eficientes que contienen CB, se evalúan las propiedades físicas los morteros con 3 porcentajes de sustitución: 0% (CB-0), 10% (CB-10) y 20% (CB-20). Los morteros de estudio se preparan según la norma española EN 196-1 [55] empleando una relación agua/mezcla y arena/mezcla de 0.5 y 3, respectivamente.

En la Tabla 7.2, se presentan los resultados obtenidos al evaluar la consistencia de los morteros frescos, que se determina según la norma UNE 83811 [56], midiendo el escurrimiento del mortero sobre la mesa de sacudidas mediante el valor de diámetro medio. La adición de CB en las matrices base-cemento disminuye ligeramente la consistencia de los morteros. El valor de escurrimiento se ve modificado en el orden del 12.2 y 17.5% para las matrices CB-10 y CB-20 en relación a CB-0, respectivamente. La disminución de la consistencia con la adición de residuos puede interpretarse como una disminución en la trabajabilidad de estos materiales. Sin embargo los resultados obtenidos en el presente trabajo, son coherentes con otras investigaciones, realizadas por otros grupos de investigación conocidos a nivel internacional que abordan también esta temática. Así, Frías y col obtuvieron valores de consistencia de 166 mm para el mortero de referencia, disminuyendo en el orden de 6.0-10.0% y de 12.7-19.8% con la adición del 10 y 20% de residuos de carbón, respectivamente [93]. De acuerdo con los resultados de la Tabla 7.2, todos los morteros de estudio pueden considerarse plásticos, según las propiedades requeridas para los morteros de albañilería, que establecen como morteros plásticos los que tienen un valor de escurrimiento de 140 a 200 mm [105].

Tabla 7.2. Consistencia de los diferentes morteros.

Matrices	Escurrimiento, [mm] $\pm$ Desv. Est.
CB-0 (Referencia)	169.9 $\pm$ 0.2
CB-10	149.1 $\pm$ 0.4
CB-20	140.2 $\pm$ 0.2

Se determina también la densidad de los morteros en probetas prismáticas de 40 × 40 × 160 mm curadas a 28 días y saturadas en agua, según la norma española EN 12390-7 [106]. En la Tabla 7.3 se puede observar que la densidad parece no verse afectada por la adición de 10% de CB en relación CB-0, mientras que con el 20% de CB se observa una ligera disminución del valor de densidad en relación a CB-0 y CB-10. Estos morteros pueden considerarse como morteros normales ya que el valor de densidad se encuentra entre 2.0-2.8 kg/dm³ [107]. El rango de valores obtenidos, 2.26-2.30 kg/dm³, se encuentra dentro del rango de valores de densidad obtenidos por otros autores en hormigones que contienen agregados reciclados (2.40-2.13 kg/dm³) [108, 109].

Tabla 7.3. Densidad de los diferentes morteros a los 28 días de curado.

Matrices	Densidad, [kg/dm ³] ± Desv. Est.
CB-0 (Referencia)	2.298 ± 0.007
CB-10	2.300 ± 0.006
CB-20	2.259 ± 0.012

En resumen, las propiedades físicas de los morteros con CB, CB-10 y CB-20 sugieren que son apropiados para su empleo en el campo de los materiales de construcción.

7.2.2. Propiedades mecánicas

La Figura 7.4 y Figura 7.5 muestran el comportamiento mecánico de los morteros eco-eficientes. Como se describió en el apartado 3.4, los morteros se fabrican en este caso en probetas prismáticas de 40 × 40 × 160 mm según la norma UNE-EN 196-1 [55] empleando una relación arena/mezcla cementante de 3 y agua/mezcla cementante de 0.5. Las probetas se desmoldan a las 24 horas y se curan en tanques de agua hasta las edades de ensayo: 2, 7, 28 y 90 días.

Figura 7.4. Resistencias a compresión de los morteros.

Como se observa en la Figura 7.4, las resistencias a compresión disminuyen ligeramente con el aumento del contenido de CB en los morteros eco-eficientes. Todos los morteros poseen resistencias a compresión que cumplen con los requisitos de un mortero con clase de resistencia 42.5 R según la norma europea EN 197-1 [40]; resistencias ≥20 MPa a 2 días y resistencias entre 42.5 y 62.5 MPa a 28 días.

Con el tiempo de curado desde los 2 hasta los 90 días, las matrices con 10 y 20% de sustitución mantienen una disminución de resistencias a compresión entre el 3.8-7.3% y

12.2-21.1% en relación a la referencia, respectivamente. Es importante señalar que a pesar de esta disminución, las matrices con CB-10 y CB-20 alcanzan valores de 53.3 y 50.5 MPa a los 28 días, y valores de 62.1 y 55.1 MPa a los 90 días de curado, respectivamente. Este comportamiento difiere un poco de las probetas de pasta cemento, Capítulo 6, donde se observó que la CB-10 superaba los valores de CB-0 después de los 2 días de curado. Esto puede estar relacionado con la interacción del árido en los materiales base-cemento. Adicionalmente, se observa en ambos casos, pastas y morteros, el continuo aumento de resistencias con el tiempo de curado y en todos los morteros se supera los valores de resistencia a compresión obtenidos en las pastas.

En relación a las resistencias a flexotracción, la Figura 7.5 muestra un comportamiento similar a los valores de R_c . Con el tiempo de curado las R_F aumentan, mientras que con la adición de CB se alcanzan valores similares o presentan una ligera disminución con respecto a CB-0. A los 28 días de curado las muestras con el 20% de CB presentan una disminución del 22% de las resistencias en comparación a CB-0, mientras que la adición del 10% de CB solo produce una reducción del 7% de la R_F a esa edad.

Figura 7.5. Resistencias a flexo-tracción de los morteros.

Por otro lado, también se ha estudiado el módulo elástico (E) a compresión de las matrices eco-eficiente que contienen CB. Este parámetro es una medida de la deformación que sufre el material base-cemento bajo condiciones de carga de corta duración en el rango elástico, por lo tanto está en relación con su resistencia a la compresión. Los resultados se obtienen de 2 probetas de mortero cilíndricas de diámetro 75 mm y altura 100 mm después de los 28 días de curado. En el ensayo se

someten a 3 ciclos de carga-descarga y finalmente se llevan a su rotura, como se puede observar en la Figura 7.6, donde se obtiene una rotura similar para todas las probetas.

Figura 7.6. Probetas de mortero después del ensayo del modulo elástico.

La Tabla 7.4 muestra los resultados del modulo elástico en compresión obtenidos según la norma UNE 83316 [59]. Las matrices que contienen CB presentan valores de modulo elástico comparables a la matriz de referencia, CB-0. Los valores obtenidos para E son del orden de 30 GPa, cercanos a los obtenidos por Tarun y col. [110] para un hormigón de referencia 100% cemento Portland (30.3 GPa).

Tabla 7.4. Módulo elástico de los morteros a los 28 días de curado.

Matrices	Módulo elástico (E), [GPa] $\pm$ Desv. Est.
CB-0 (Referencia)	29.4 ± 6.9
CB-10	29.9 ± 1.0
CB-20	28.8 ± 0.6

7.3. Durabilidad de cementos eco-eficientes

7.3.1. Estabilidad dimensional

Con vistas al empleo de estos materiales eco-eficientes en construcción, es de interés estudiar y evaluar los posibles efectos de estabilidad dimensional en términos de retracción y expansión que se pueden producir por la adición de CB en la matriz. Estos efectos dan lugar a deformaciones del material, que varían en función del tiempo y del medio ambiente al que están sometidos. Para evaluarlos se estudia la variación en longitud de las probetas de mortero según la norma UNE 80112 [57], a una temperatura ambiente ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) y en dos ambientes de curado: en aire (humedad de $50 \pm 5\%$) y en agua. En la Figura 7.7 se muestran los resultados de retracción y expansión de los morteros en estudio, para distintos tiempos de hidratación y en los dos medios mencionados. Estos resultados se presentan sin los valores de desviación estándar para mayor claridad, sólo incorporando la desviación en las probetas curadas al aire a partir de los 40 días de curado donde se observan las principales diferencias.

Figura 7.7. Variación en longitud con el tiempo de los morteros sometidos a dos ambientes: aire y agua.

Como se puede observar, hay un claro efecto del medio de curado en todos los morteros. Las probetas de mortero eco-eficiente, con y sin adición de CB, curadas en agua no sufren cambios significativos a lo largo del tiempo de hidratación estudiado. Se observan variaciones menores a 0.01% en todas las matrices, y se mantienen a lo largo del tiempo en valores próximos a 0.00%. Las probetas de mortero eco-eficiente sometidas a un ambiente seco (aire) tienen, valores de retracción (variación en longitud negativa) superiores a los observados en medio agua, con una retracción de 0.10% en el caso del mortero CB y del 0.12% en el caso de CB-10 y CB-20 a los 180 días de estudio. Estas variaciones en longitud resultan normales en comparación con otras investigaciones, Vegas y col. [111] han obtenido valores de 0.10% de retracción para un cemento de referencia CEM I 52.5 N. Desde tiempos cortos se observa que la matriz CB es la que menos retracción sufre en el medio aire con respecto a las matrices que tienen sustitución parcial de CB, aunque las diferencias no superan en ningún caso el 0.02% de variación de longitud con respecto a CB-0. Este comportamiento ha sido observado por Vegas y col. en mortero con sustitución parcial de cemento por residuos de la minería del carbón en un 6, 10 y 20%, alcanzando una diferencia de 0.03% de retracción en relación a la referencia para una sustitución del 20%. Además, no se observan diferencias significativas con el aumento de CB del 10 al 20% como se ha observado en otras investigaciones por efecto de sustitución de residuos de la minería de carbón [111] y ceniza volante [112].

Por lo tanto, los resultados indican que la adición de CB hasta un 20% de sustitución del cemento no afecta de manera significativa a la estabilidad dimensional del material, ni en medio agua, ni en medio aire.

7.3.2. Comportamiento mecánico en medios agresivos: método de Köch-Steinegger

Se estudia la durabilidad de las muestras de pasta de cemento eco-eficiente CB-0, CB-10 y CB-20 por el método de Köch-Steinegger descrito en el Capítulo 3. Este método permite valorar la resistencia de los materiales a diferentes medios de exposición por medio del índice de corrosión IKS, índice de Köch-Steinegger, que se obtiene a partir de los valores de las resistencias a flexotracción. El estudio de las propiedades en medio agresivo se completa con las resistencias mecánicas a compresión para así poder estudiar la variación de las propiedades mecánicas completas de las matrices que incorporan CB con respecto a una matriz 100% cemento Portland.

Las probetas de pasta de cemento, CB-0, CB-10 y CB-20, se curan en balsas de agua por 21 días y posteriormente, se someten a distintos ambientes: agua (A), agua de mar (AM), sulfatos (S) y cloruros (Cl). La Figura 7.8 muestra las resistencias a compresión (R_c) de las pastas de estudio para distintos tiempos de exposición en los respectivos ambientes agresivos.

Figura 7.8. Resistencias a compresión de las pastas expuestas a diferentes ambientes.

Las probetas inmersas en agua se emplean como referencia para el resto de los medios. A los 21 días de curado, antes de sumergir las probetas en los diferentes medios, las probetas con un 10 y un 20% de sustitución presentan una disminución de un 4 y un 20% de los valores de R_c en relación a CB-0, respectivamente. Como se observó en los

apartados anteriores y en estudios previos [13], se confirma la disminución de resistencias mecánicas con el incremento de CB en las matrices base-cemento hasta el 20%.

Las resistencias se ven afectadas por los diferentes medios agresivos, alcanzando en la mayoría de los casos valores de R_c a los 21+56 días inferiores que en medio agua. En el caso de las probetas sumergidas en la solución de agua de mar, se observa para esa edad una disminución de los valores de R_c del orden del 23% en todas las matrices. El efecto sobre la resistencia a compresión es menor en las probetas sumergidas en sulfatos, con una disminución del valor de R_c para las probetas de la matriz CB-10 a 21+56 días del 12% en relación a la misma matriz curada en agua. Por último, los resultados de la Figura 7.8 indican que el efecto de la exposición a cloruros sobre la resistencia a compresión de las probetas es especialmente acusado en el caso de la matriz CB-0, para la cual se observa una disminución de R_c de un 55% a 21+56 días con respecto a las probetas curadas en agua. Por su parte, las matrices con 10 y 20% de CB presentan una disminución del 8% y un aumento del 3%, respectivamente. Este comportamiento sugiere un efecto positivo al incorporar CB en la matriz cementante en términos de la resistencia al ataque por cloruros.

Para evaluar la durabilidad de las pastas de cemento eco-eficientes se utiliza el Índice de Köch-Steinegger (IKS), determinado mediante las resistencias a flexotracción (R_F) cuyos valores se presentan en el Anexo 3. La Figura 7.9 recopila los valores IKS que se determinan según se describen en el apartado 3.4.4.1. Como se puede observar las probetas que incorporan CB en su matriz cementante expuestas, tanto a medio AM como a Cl, poseen valores de IKS a 21+56 días similares a la matriz 100% cemento Portland (CB-0). Por lo contrario, las probetas CB-10 y CB-20 en medio de sulfatos presentan valores menores que CB-0.

Figura 7.9. Índice de Köch-Steinegger de las pastas expuestas a diferentes ambientes.

En todo caso, como se puede observar en la Figura 7.9 todas las matrices muestran valores de IKS superiores a 0.7. Por consiguiente las matrices de estudio CB-0, CB-10 y CB-20, pueden ser clasificadas como resistentes a los tres medios agresivos (agua de mar, sulfatos y cloruros) durante 91 días de exposición a temperatura ambiente ($21\pm 2^\circ\text{C}$). Como se puede observar en la Figura 7.10, después de los 91 días de exposición todas las probetas mantienen su forma sin presentar pérdida de masa significativa. Las principales diferencias se observan en el color que adquieren las probetas según el medio al que fue sometido. Por otro lado, tanto las probetas CB-0 como las probetas que incorporan CB expuestas a S (Figura 7.10c, g, k), sufren un pequeño poco deterioro de las aristas en ambos extremos de las probetas. Por consiguiente, se confirma la resistencia de todas las probetas a los diferentes ambientes.

Figura 7.10. Aspecto de probetas después de 91 días de exposición a diferentes ambientes: agua (a, e, i), agua de mar (b, f, j), sulfatos (c, g, k) y cloruros (d, h, l).

El incremento en R_F de las probetas en los medios agresivos relacionadas al medio de referencia puede estar relacionado con cambios en la microestructura debido a la difusión de iones en la matriz, como se ha observado por Frías y col. [113], Lorenzo y col. [114], Guerrero y col [29, 50, 70]. Con el fin de estudiar los cambios inducidos en la microestructura de las matrices de estudio por los diferentes medios agresivos, se realiza una caracterización de las pastas a $21+56$ días para cada matriz y en cada medio.

La estructura cristalina de las pastas de cemento en cada medio agresivo, se muestra mediante los difractogramas de rayos X en la Figura 7.11. En las matrices curadas en

agua, se observan la fases cristalinas esperadas para un cemento Portland: silicatos cálcicos (Ca_3SiO_5 y $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$), aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3). En adición, se observa en todas las matrices una fase AFm, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Como se observó en el apartado 6.2.4, la adición de CB provoca la aparición de cuarzo (SiO_2) proveniente de la ceniza de partida.

Figura 7.11. Difractograma de rayos-X de las pastas expuestas a diferentes ambientes.

Las principales diferencias en la estructura cristalina de las probetas sometidas a los diferentes medios agresivos en relación al medio agua son las variaciones en las intensidades de picos de difracción, la desaparición del monocarboaluminato ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) en todos los medios y la aparición de la sal de Friedel ($\alpha\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{H}_{0.34}\text{O}_{6.34}\text{Cl}_{1.67}$) en medios AM y Cl.

Los medios agua de mar y cloruros promueven la formación de la sal de Friedel debido a la difusión de los cloruros en las probetas y por lo tanto la desaparición del monocarboaluminato. Las matrices que contienen CB poseen mayor intensidad en el pico principal que corresponde a la sal de Friedel ($2\theta = 11.19^\circ$). Como consecuencia de la formación de esta fase, puede verse afectada la porosidad de estas probetas.

En adición se observan cambios en la intensidad de picos de las etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), con mayor intensidad de picos en las probetas curadas en agua de mar y en sulfatos que en cloruros debido a la presencia de los iones SO_4^{2-} en la solución.

La Figura 7.12 muestra los valores de superficie específica de las pastas de cemento después de ser sumergidas 56 días en los diferentes medios. Como se puede observar, las matrices que contienen CB tienen una superficie específica mayor que CB-0 en agua, sulfatos y cloruros. Las probetas curadas en agua incrementan su superficie específica con el contenido de CB, indicando un refinamiento microestructural promovido por la adición de CB. Sin embargo, los medios agresivos modifican la microestructura de las pastas acercando los valores de las matrices con el 10 y el 20% de CB.

Figura 7.12. Superficie específica BET-N₂ de las pastas después de ser expuestas a diferentes ambientes por 56 días.

La distribución de tamaño de poros de las pastas de cemento después de ser expuestas a los diferentes ambientes se puede observar en la Figura 7.13. En general, el diámetro de poros en todas las muestras están en un rango de 0.5-200 nm. Las distribuciones de tamaño de poros de CB-0, CB-10 y CB-20 tienen un comportamiento similar en cada ambiente de curado; cuanto mayor el volumen de poros, mayor es la superficie específica de las probetas.

Las probetas curadas en agua muestran un tamaño de poro mayoritario similar pero con un mayor volumen de poros con la incorporación de CB. De hecho este comportamiento puede estar relacionado con la disminución de las resistencias a compresión en este mismo medio con la incorporación de CB, como se observa en la Figura 7.8.

Los medios agua de mar, sulfatos y cloruros promueven cambios microestructurales en el diámetro de poro y el volumen de poros de las pastas de cemento. Al igual que se observó en las resistencias a compresión, Figura 7.8, las principales diferencias se observan en las probetas expuestas a cloruros. CB-0 mantiene una contribución mayoritaria de poros con diámetro de 2.5 nm, pero con un menor volumen de poros que la misma matriz curada en agua. En adición, se observa la aparición de un hombro para un diámetro de 12.4 nm lo que puede ser el motivo de la disminución de las resistencia a compresión de esta matriz. En las probetas que incorporan CB, se puede observar una mayor refinamiento microestructural en medio cloruros debido a la contribución de poros de 0.6 nm de diámetro. El refinamiento de estas matrices es coherente con el

incremento de resistencias a compresión en relación a CB-0. Estos cambios microestructurales inducidos por la presencia de CB pueden estar relacionados con la sal de Friedel.

Figura 7.13. Distribución de volumen de poros de las pastas después de ser expuestas a diferentes ambientes por 56 días.

7.3.3. Propiedades de transporte

Otro aspecto importante en términos de la durabilidad de los materiales base-cemento son las propiedades relacionadas con el transporte. El transporte de gases, agua y agentes agresivos al interior de los materiales base-cemento afecta a los procesos químicos y físicos, cambiando la micro y macroestructura de dichos materiales. Por lo tanto, es importante comprender cómo afecta la adición de CB a los diferentes mecanismos de transporte, que dependen de la configuración de la estructura de poros. Las propiedades que se estudian en este apartado comprenden la permeabilidad al oxígeno, la absorción capilar y la difusión de cloruros. El estudio se realiza en las matrices de mortero eco-eficiente CB-10 y CB-20, comparándolas en todo momento, con la matriz de referencia CB-0.

En cuanto a los estudios de permeabilidad al oxígeno, se ha empleado el método recomendado por Cembureau [115] y RILEM, que es el mismo proceso recogido en la

norma española UNE 83981 [65]. El objetivo de este estudio es evaluar la capacidad de que el oxígeno atravesase las probetas de pasta fabricadas con los materiales en estudio. Para ello, se evalúa el coeficiente de permeabilidad promedio (K) de cada una de las matrices según el apartado 3.4.5.2.1. En la Tabla 7.5 se presentan los resultados obtenidos, en los que se puede observar una disminución de K con la incorporación de CB.

Tabla 7.5. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno de los morteros a los 28 días de curado.

Matrices	$K [\times 10^{-17} \text{ m}^2] \pm \text{D.Est.}$	
CB-0	11.41	± 0.99
CB -10	10.26	± 2.33
CB -20	8.18	± 1.46

Los resultados indican que la permeabilidad al oxígeno decrece un 10 y un 28% en las matrices CB-10 y CB-20, respectivamente, en relación con CB-0. Este comportamiento sugiere que la incorporación de CB en los morteros dificulta el paso de oxígeno a través de las probetas, protegiendo el material de la entrada de agentes agresivos probablemente debido a que la incorporación de CB pueda generar una matriz más compacta.

Por otro lado, en relación a los mecanismos de transporte es importante destacar el coeficiente de absorción capilar de agua. Este mecanismo depende de la interconexión de la red de poros existente en el interior del material y un menor coeficiente de absorción de la matriz de estudio menor implica un ingreso de agentes externos a través del agua que puedan perjudicar el material. Para realizar el ensayo de absorción capilar de agua, se ha seguido la norma española UNE 83982 (apartado 3.4.5.2) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.6. Se puede observar que con la incorporación de CB, CB-10 y CB-20, el coeficiente de absorción capilar disminuye un 39 y 46% en relación a CB-0. Por lo tanto, con la incorporación de CB se obtienen morteros con menor capacidad de absorción de agua.

Tabla 7.6. Coeficiente de absorción capilar en morteros a los 28 días.

Matrices	$K [\times 10^{-4} \text{ kg/m}^2 \text{ min}^{0.5}] \pm \text{D.Est.}$	
CB -0	8.00	± 0.85
CB -10	4.90	± 0.49
CB -20	4.32	± 0.38

Para analizar en mayor detalle el comportamiento de las probetas frente a la absorción capilar de agua, la Figura 7.14 muestra la ganancia en peso promedio de cada uno de los morteros analizados con el tiempo de exposición al agua. Como es de esperar la ganancia en peso refleja el mismo comportamiento que el coeficiente de absorción. Las probetas

CB-10 y CB-20 muestran una curva similar pero claramente con una ganancia en peso menor que CB-0. Sin embargo, cabe destacar los cambios en el ritmo de ganancia de peso en las distintas matrices. La matriz de referencia alcanza la consistencia en peso aproximadamente a los 4 días, mientras las matrices CB-10 y CB-20 necesitan el doble de tiempo que CB-0 para alcanzar la consistencia en peso. Este comportamiento puede estar relacionado con que CB-0 posea poros más interconectados, facilitando la entrada de agua al material más rápido que en las matrices que incorporan CB.

Figura 7.14. Ganancia en peso de las muestras en el ensayo de absorción capilar.

Al finalizar el ensayo de absorción capilar, Figura 7.15, se puede observar que a los 11 días de ensayo todas las probetas presentan un aspecto similar. La cara superior de las probetas CB-0, CB-10 y CB-20 se aprecia sin signos de humedad, lo que indica que en ninguno de los casos el agua atraviesa por completo las probetas estudiadas.

Figura 7.15. Probetas de morteros después de 11 días del ensayo absorción capilar: CB-0 (a), CB-10 (b) y CB-20 (c).

Por último, se estudia la migración de cloruros en las probetas de mortero dados los posibles efectos en la durabilidad relacionados con la corrosión de armaduras. Para la determinación del coeficiente de migración de cloruros se emplea el método “CTH rapid method” (apartado 3.4.5.2). Este es un método acelerado que permite determinar el coeficiente de migración de cloruro mediante un campo eléctrico externo que fuerza a los iones cloruros a migrar al interior de la probeta. La Tabla 7.7 muestra los valores de los coeficientes de migración de las matrices de estudio que se observan en la Figura 7.16. Como se puede observar en la Figura 7.16, el tono gris identifica los cloruros permitiendo la profundidad de penetración de los mismos.

Tabla 7.7. Coeficiente de de migración de cloruros “non-steady-state” en morteros a los 28 días.

Matrices	$D_{nssm} (\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}) \pm \text{D.Est.}$	
CB-0	24.01	± 1.00
CB-10	28.17	± 0.94
CB-20	30.52	± 1.48

Figura 7.16. Probetas después del “CTH rapid method”: CB-0 (a), CB-10 (b) y CB-20 (c).

Mediante este método acelerado se puede observar un ligero aumento de los valores de D_{nssm} para las matrices CB-10 y CB-20 del orden de 17 y 27% en comparación a CB-0, respectivamente. Estos resultados indican un aumento en la migración de cloruros cuando las matrices contienen CB, que también se puede por la Figura 7.16. Sin embargo, no está claro hasta qué punto el contenido de cloruro de CB contribuye a las medidas de migración de cloruros en las matrices que contienen CB ya que mediante FRX se observó en el apartado 4.1.1 que la CB posee un 2.85% de cloruros, mientras el cemento posee un 0.02%. En cualquier caso, estos resultados, indican que se puede necesitar precauciones con la aplicación de estos nuevos materiales eco-eficientes debido a posible corrosión de armaduras.

En resumen los resultados de permeabilidad al oxígeno y absorción capilar sugieren que la adición de CB promueve la obtención de un mortero más compacto, proporcionando una red de poros menos conectada. Por consiguiente, los morteros que incorporan cenizas de biomasa probablemente ofrecen una mayor durabilidad contra agentes agresivos presentes en el ambiente. Sin embargo, la migración de cloruros se ve ligeramente afectada por la adición de CB, lo que puede ser debido a la presencia de cloruros en la ceniza de partida.

7.3.4. Resistividad eléctrica

La resistividad es una propiedad volumétrica que indica la resistencia al flujo de cargas eléctricas por el material que por tanto se relaciona con la conectividad de poros y la fuerza iónica de la solución porosa. Esta propiedad depende del grado de saturación, de la hidratación de la matriz y de la concentración de iones en la solución porosa. La Figura 7.17 muestra los valores de resistividad obtenidos a diferentes edades de curado en los morteros eco-eficientes. Como se puede observar, con el aumento del porcentaje de CB la resistividad disminuye. Este comportamiento puede estar relacionado con el contenido de cloruros y de álcalis que se incorporan a la matriz cementante por la adición de CB y que pueden estar presentes en la solución porosa. Por otra parte, la consistencia normal del apartado 6.2.2 indica una mayor demanda de agua con la incorporación de CB lo que puede dar como resultado un menor grado de hidratación en los morteros que incorporan CB ya que todos poseen la misma relación a/mc. En adición, la posible modificación de la estructura porosa puede contribuir a las diferencias en resistividad observadas.

Figura 7.17. Resistividad de la superficie de los morteros.

Como cabe esperar, con el incremento en el tiempo de curado todas las matrices presentan un aumento en los valores resistividad debido a la densificación de la microestructura por las fases hidratadas. De hecho, como se puede observar en la Figura 7.18, los valores de resistividad de CB-10 y CB-20 se acercan a los valores de CB-0 con el tiempo de curado. Este comportamiento puede estar relacionado con la hidratación y con las resistencias a compresión. Por consiguiente, hasta los 63 días de curado se confirma la relación directa entre la resistividad y la resistencia a compresión indicado por Andrade y col. [116], con resistividad mayor para mayores resistencias mecánicas.

Figura 7.18. Resistividad relativa de los morteros que contienen CB con respecto a CB-0.

Después de los 63 días de curado se observa un comportamiento de especial interés en la matriz CB-20. Dicha matriz supera la resistividad de la matriz CB-10 en un 2.8%. Este comportamiento puede ser debido a que la matriz CB-20 lixivie los cloruros de su solución porosa al superar los 63 días de curado y por consiguiente da lugar a un aumento en resistividad.

CAPÍTULO 8. APLICACIÓN DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES

CAPÍTULO 8. APLICACIÓN DE CEMENTOS ECO-EFICIENTES

El principal objetivo de este apartado es analizar la posibilidad de incorporación de los materiales base-cemento eco-eficientes estudiados en este trabajo de investigación en el campo de la construcción. Con este fin, se estudian las propiedades de estos materiales eco-eficientes para su empleo en la fabricación de baldosas. Para este estudio se fabrican probetas de mortero con las matrices eco-eficientes estudiadas, CB-10 y CB-20, y una matriz de referencia (CB-0) para estudiar las posibles modificaciones en las propiedades descritas en la normas EN 1339 [60] y EN 13748-2 [61]. Por otro lado, se estudia la fase acuosa de estas pastas de cemento eco-eficiente y la adherencia de los morteros eco-eficientes al acero, como propiedades de especial interés para su aplicación estructural.

En adición, se amplía el rango del contenido de material reciclado posible, esto es, la mayor cantidad posible de ceniza de biomasa incorporado en sustitución de cemento Portland, para la producción de nuevas matrices base-cemento eco-eficientes con propiedades mecánicas y durabilidad adecuadas para su aplicación en el sector de la construcción. Dado el contenido en metales pesados que tiene el residuo empleado en este estudio, es decir, la ceniza CB, se procede a la realización de un ensayo de lixiviación según la norma UNE-EN 196-3 [54], para evaluar la capacidad de lixiviación-inmovilización de las matrices eco-eficientes diseñadas.

En resumen, en este capítulo se van a diferenciar dos estudios, el primero de ellos, la aplicación de los materiales eco-eficientes (CB-10 y CB-20) en baldosas y el segundo, la optimización del mayor porcentaje de sustitución de CB, dando un valor añadido al desarrollo de nuevas matrices base-cemento.

8.1. Aplicación en baldosas de mortero eco-eficiente

Con el fin de incorporar las dos matrices eco-eficientes consideradas en el capítulo 7, CB-10 y CB-20, como una solución constructiva se evalúa su comportamiento en baldosas de mortero. Se estudia cómo la incorporación de CB afecta a las propiedades de las baldosas según los métodos de ensayo establecidos en la norma española EN 1339 [60]. Concretamente, las propiedades que se estudian son la resistencia a flexión, resistencia al desgaste por abrasión y un ensayo de deslizamiento. Se completa el estudio con la resistencia al impacto descrita en la norma española EN 13748-2 [61].

Se fabrican baldosas con dimensiones $250 \times 250 \times 40$ mm (Figura 8.1) que son curadas en balsas de agua (Figura 8.2) hasta la edad de ensayo a flexión, 28 días. El día de ensayo las probetas se marcan para definir la posición de los apoyos, separados una distancia de 200 mm. De este ensayo se obtienen los valores de resistencia a flexión y modulo de Young.

Figura 8.1. Baldosas de mortero $250 \times 250 \times 40$ mm en molde.

Figura 8.2. Baldosas de mortero en balsa de agua.

La Figura 8.3 muestra los valores de resistencia a flexión de las baldosas CB-0, CB-10 y CB-20. Como se puede observar los valores de R_f de las tres matrices se encuentran por encima de los 5 MPa, requisito establecido en la norma para baldosas de hormigón [60].

Este resultado indica que, en términos de resistencia a flexión, sería viable sustituir el cemento empleado en las baldosas por los cementos eco-eficientes desarrollados. Cabe mencionar que con el aumento de CB-10 a CB-20 las resistencias a flexión disminuyen un 5.0% y 16.1% en relación a la matriz de referencia, respectivamente. Este comportamiento es coherente con los resultados obtenidos previamente de estas matrices en probetas normalizadas de mortero (Figura 7.4), en las que la adición de un 20% de CB da lugar a una disminución del 22% de las resistencias a flexión en comparación a CB-0, mientras que la adición del 10% de CB solo produce una reducción del 7% de la R_F .

Figura 8.3. Resistencias a flexión y modulo de Young de baldosas de mortero.

En adición, se presentan los valores del modulo de Young para cada una de las matrices eco-eficientes en la Figura 8.3. Se observa una disminución del modulo de Young del 3.8% y 26.3% en CB-10 y CB-20 en relación a CB-0, respectivamente. Como es de esperar, la matriz CB-10 tiene un comportamiento similar a la matriz de referencia tanto en los valores de resistencias a flexión como en el modulo de Young, mientras que la principal diferencia se observa en la matriz con mayor porcentaje de CB, CB-20.

Para el ensayo de resistencia al deslizamiento se fabrican probetas de mortero eco-eficiente de 400× 200 × 20 mm y se ensayan a los 2 días de curado. El ensayo se realiza sobre la superficie mojada con un patín que mide la resistencia a deslizamiento, Figura 8.4.

Figura 8.4. Probeta sometida al ensayo de deslizamiento.

Los valores de resistencia a deslizamiento obtenidos se recogen en la Tabla 8.1. Estos valores se expresan por sus siglas en inglés como USRV, “Unpolished Slip Resistance Value”. Los valores de las tres matrices, superan los 35 USRV, mínimo establecido para un pavimento seguro, tomando como dato de referencia la norma del CEN/TC 178 “Paving units and kerbs” [60]. Como se puede observar el valor de resistencia al deslizamiento de la matriz que contiene un 10% de CB es similar a la matriz de referencia CB-0. Sin embargo, con el aumento de CB, CB-20, este valor aumenta ligeramente indicando una menor capacidad de deslizamiento y, por tanto, un pavimento más seguro.

Tabla 8.1. Propiedades de las baldosas de mortero eco-eficiente.

Matrices	Resistencia al Deslizamiento, [USRV]	Desgaste por Abrasión, [mm]	Resistencia al Impacto, [mm]
CB-0	78.9 ± 1.6	26.1 ± 0.2	1033.3 ± 57.7
CB-10	78.1 ± 2.9	26.1 ± 0.1	1150.0 ± 57.7
CB-20	81.5 ± 1.3	25.7 ± 0.0	1166.7 ± 57.7

La capacidad de estos nuevos materiales para resistir el desgaste superficial se ve definida por los valores de desgaste a la abrasión de la Tabla 8.1. Para este ensayo se emplean baldosas de mortero eco-eficientes con dimensiones 150 × 150 × 20 mm, que se obtienen de una baldosa de 300 × 300 × 20 mm (Figura 8.5). A los 28 días se ensayan con un corrosivo (corindón) que deja una huella como la que se observa en la Figura 8.6.

Figura 8.5. Corte de baldosas de 300 × 300 × 20 mm.

Figura 8.6. Baldosa de mortero ensayada para obtener la resistencia a la abrasión.

Los valores de las huellas que se recogen en la Tabla 8.1, son los valores correspondientes a la profundidad de las huellas que se generan en las muestras. Se puede observar un comportamiento similar a la resistencia al deslizamiento, donde las matrices CB-0 y CB-10 tienen valores similares mientras la CB-20 tiene un mejor comportamiento al desgaste por abrasión. Cabe destacar que en todas las matrices se alcanzan valores ≤ 26 mm por lo que pueden considerarse clase 2 con marcado G según la norma EN 1339 [60], siendo la huella máxima para determinar la clase de resistencia al desgaste por abrasión.

Por último, el estudio de las baldosas se completa con ensayos de resistencia al impacto de estas matrices, Tabla 8.1, en los que se determina la altura máxima de impacto promedio en la que las probetas no se rompen. En la Figura 8.7, se muestra la rotura de la probeta tras este ensayo. Como se puede observar en los resultados, las matrices con la adición de CB, CB-10 y CB-20, presentan valores similares de resistencia al impacto y ligeramente superiores a la matriz de referencia. Cabe destacar que todas las matrices poseen valores por encima de 600 mm, valor límite establecido por la norma para considerar un material resistente al impacto [61].

Figura 8.7. Baldosa de mortero tras el ensayo de resistencia al impacto.

En resumen, los ensayos realizados confirman que la sustitución parcial de cemento por un 10-20% de CB da lugar a una ligera disminución de las resistencias a flexión del material. Sin embargo, las matrices eco-eficientes resultantes de esa sustitución presentan valores de R_F adecuados para su aplicación en baldosas. De hecho, la adición de CB mejora el comportamiento del material en términos de resistencia al deslizamiento, a la abrasión y al impacto, que son las propiedades mecánicas a considerar para la aplicación de las baldosas en pavimentos. Por lo tanto, se confirma la viabilidad de la aplicación de estas matrices, tanto CB-10 como CB-20, en baldosas de mortero más eco-eficientes por la incorporación de un residuo.

8.2. Viabilidad de aplicación estructural

Otra posible vía de aplicación de estos morteros eco-eficientes es en el campo estructural. Como se ha podido observar previamente, la incorporación de ceniza modifica la microestructura del material base-cemento y por lo tanto las propiedades físico-mecánicas del mismo. En este sentido, se comprobó en el capítulo 7 la idoneidad de los morteros CB-10 y CB-20 para aplicaciones estructurales en términos de sus propiedades físicas y sus resistencias a compresión, que cumplen con los requisitos de un mortero con clase de resistencia 42.5 R según la norma europea EN 197-1 [40]. Por otro lado, también se comprobó que los morteros eco-eficientes desarrollados con la adición de CB en un 10 y un 20% presentan un comportamiento adecuado en términos de durabilidad, incluso mejor que la matriz de cemento Portland en algunos de los aspectos considerados.

El único punto de duda en relación con la durabilidad de los morteros eco-eficientes es la disminución de la resistividad eléctrica al aumentar el contenido de CB en la matriz. Como se indicó en el apartado 7.3.5, este comportamiento puede estar relacionado con el contenido de cloruros y de álcalis que se incorporan a la matriz cementante por la adición de CB y que pueden estar presentes en la solución porosa. Este aspecto es de gran importancia, puesto que puede limitar la re-utilización de esta ceniza en estructuras debido a posibles problemas de corrosión de la armadura. Por este motivo,

en este apartado se estudia la composición de la fase acuosa de los poros en los morteros eco-eficientes y se completa el análisis de la interacción con la armadura mediante ensayos de adherencia de las matrices al acero.

La fase acuosa de los poros, FAP, se extrae de las pastas de cemento eco-eficiente siguiendo la metodología de “pore pressing” descrita en el capítulo 3. Esta fase acuosa es de especial interés ya que cualquier cambio que se produzca en ella tendrá repercusión en el sólido y en la armadura. La elevada alcalinidad del hormigón genera una barrera que dificulta la entrada de agentes agresivos externos y desarrolla una capa pasiva sobre el acero que lo mantiene inalterado. La Figura 8.8 muestra los valores de pH y conductividad de la FAP de cada matriz a diferentes tiempos de curado. Como se puede observar, los valores de pH son similares en todas las matrices y se mantienen con el tiempo de curado con valores entre 13.1 y 13.3. Cabe destacar que estos valores se mantienen por encima de 12.6, valor mínimo de pH establecido para mantener la pasividad de la armadura.

Figura 8.8. pH (a) y conductividad (b) de la FAP en las matrices de estudio.

En cuanto a la conductividad eléctrica de la fase acuosa de estas matrices, se obtienen valores entre 42 y 70 mS/cm. A los 2 días de curado se observa un aumento en la conductividad de la FAP de las matrices con CB, CB-10 y CB-20, del orden de un 11.5 y 9.8% en relación a CB-0, respectivamente. Este aumento indica una mayor concentración de iones en la fase acuosa de las pastas con CB. Sin embargo a los 28 y 90 días esta conductividad inicial disminuye. Este cambio en la conductividad puede deberse a la incorporación de los iones en la fase sólida de la pasta o bien a su lixiviación, ya que ambos mecanismos dan lugar a una menor concentración de iones. En cuanto al efecto de la adición de CB, se observa un cambio en el comportamiento de los 2 a los 90 días, donde los valores de conductividad de las matrices CB10 y CB.20 disminuyen un 5.1 y 10.0% en relación a CB-0, respectivamente.

Para completar el estudio de la fase acuosa y tener conocimiento de los iones presentes en las soluciones, las FAP's se analizan por ICP. Se analizan todos los iones presentes en la fase acuosa que se recogen en el Anexo 4. Los iones con mayor concentración detectados son: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Cl^- . La Figura 8.9 muestra los resultados de los iones alcalinos, Na^+ y K^+ . Como se puede observar el potasio se detecta en concentraciones un orden de magnitud mayor aproximadamente que el sodio. En ambos iones se observa un comportamiento similar con el tiempo de curado del material entre 2 y 28 días, con una mayor concentración de estos iones con la adición de CB, en relación a CB-0. Sin embargo a los 90 días la concentración de Na^+ se estabiliza en las tres matrices, mientras la concentración de K^+ disminuye en las matrices que contienen CB entre un 32.4-35.1% en relación a CB-0. Esta disminución puede deberse a la incorporación de dicho elemento en la fase solida de la pasta de cemento o bien a procesos de lixiviación.

En adición se estudia el comportamiento del ión cloruro en la fase acuosa debido al alto contenido de cloruros que posee la ceniza de partida CB. En la Figura 8.10 se observan las concentraciones de Cl^- detectadas en las FAP de las matrices CB-0, CB-10 y CB-20. Como se puede observar, las matrices que incorporan CB poseen una mayor concentración de cloruros que en CB-0. A edades tempranas, 2 días, se observa una pequeña concentración de cloruros en CB-0, 47.0 mg/L, que puede ser debida al ambiente o al agua de amasado, ya que no se detectaron cloruros en el cemento de partida (ver apartado 4.1.1). La concentración de cloruros aumenta considerablemente en las matrices CB-10 y CB-20, concretamente en un 18.5 y 49.5% en relación a CB-0, como era de esperar por la composición de la ceniza. Después de los 2 días de curado, los posibles cloruros en la muestra CB-0 se encuentran por debajo del límite de detección, mientras en las matrices CB-10 y CB-20 disminuye la concentración de cloruro en relación a los 2 días de curado. Una vez más, este comportamiento puede ser debido tanto a la lixiviación del cloruro, como a su incorporación en la fase sólida de la pasta de cemento.

Figura 8.9. Concentración de los álcalis Na^+ (a) y K^+ (b) en la FAP de las matrices de estudio.

Figura 8.10. Concentración de cloruros en la FAP de las matrices de estudio.

Los resultados del análisis de la fase acuosa de los poros indican que la adición de CB a la matriz de cemento Portland provoca un aumento de la concentración de iones alcalinos (Na^{2+} y K^{+}) y del ión Cl^{-} como era de esperar por la composición de la ceniza. Este aumento de concentración de iones se traduce en un aumento de la conductividad eléctrica de la fase acuosa que es coherente con la disminución de resistividad de los morteros observada en el apartado 7.3.5.

Con el tiempo de curado hasta 90 días, se observa una disminución de la concentración de los citados iones en la FAP de las matrices eco-eficientes que contienen CB. Este comportamiento puede relacionarse con procesos de inmovilización de los iones en la fase sólida del material hidratado o bien con procesos de lixiviación. Este punto se analizará en el apartado 8.3.1.

En cualquier caso, el comportamiento del pH de la FAP, con valores por encima de 12.6 en todos los casos analizados, reduce el riesgo de corrosión de la armadura asociado con la adición de CB en la utilización de los materiales eco-eficientes desarrollados para aplicaciones estructurales.

Existen otras propiedades en las que la adición de CB a las matrices base-cemento puede afectar a su aplicación fiable en estructuras armadas. Entre estas propiedades es especialmente importante la adherencia al acero. Por ello se realiza un ensayo de adherencia al acero de las matrices que incorporan un 10 y 20% de CB, en base a la norma española EN 10080 [62] Anexo D. Como se discute en el Capítulo 3, para obtener unos valores preliminares de esta característica se ensayan 3 probetas de cada matriz de las cuales se obtiene la curva de tensión de adherencia vs desplazamiento (Anexo 5). Después del ensayo, las probetas se parten a la mitad para tener un aspecto del interior. Todas las probetas presentan un aspecto similar, la Figura 8.11 presenta el aspecto general que se observa en las mismas.

Figura 8.11. Sección de probeta después del ensayo de adherencia.

La Tabla 8.2 recoge los valores de deslizamiento para la tensión de adherencia máxima (τ_{dm}) y el valor de tensión de τ_{dm} obtenidos del ensayo.

Tabla 8.2. Fuerza de tracción y deslizamiento

Matriz	Fuerzas de tracción (F_a), [MPa] $\pm$ Desv.Est.	Deslizamiento para τ_{max} , [mm] $\pm$ Desv.Est.	Tensión de adherencia (τ_{dm}), [MPa] $\pm$ Desv.Est.
CB-0	3.08 $\pm$ 0.16	2.45 $\pm$ 0.21	11.64 $\pm$ 0.61
CB-10	2.15 $\pm$ 0.24	2.19 $\pm$ 0.19	7.13 $\pm$ 0.81
CB-20	2.80 $\pm$ 0.74	2.51 $\pm$ 0.20	11.89 $\pm$ 3.16

Como se puede observar, los valores de tensión de adherencia son comparables para las tres matrices de estudio, considerando la desviación estándar obtenida. Para determinar posibles diferencias de comportamiento por la adición de CB es necesario estudiar más muestras de cada matriz, hasta las 25 probetas que propone la norma, para reducir la dispersión de resultados.

En resumen, se ha establecido la viabilidad de darle una aplicación estructural a las matrices eco-eficientes que incorporan CB mediante los métodos de pore-pressing y adherencia al acero. Concretamente, el pH de la fase acuosa que garantiza la pasivación del acero no se ve modificado por la presencia de CB. Por otro lado, la adherencia del acero a las matrices cementantes eco-eficientes es similar a la adherencia del cemento de referencia, CB-0. Sin embargo es importante destacar la presencia de altas concentraciones de cloruros en la fase acuosa de las matrices base-cemento que incorporan CB. La presencia de cloruros puede ser perjudicial al armado, por lo tanto se debe ampliar el estudio de estos nuevos materiales eco-eficientes para poder ser empleados en estructuras armadas.

8.3. Estudio de la sustitución máxima de cemento por CB en matrices base-cemento eco-eficientes.

Como último paso del desarrollo de matrices eco-eficientes que incorporan la ceniza CB, se considera el estudio del máximo porcentaje de sustitución posible para obtener materiales de aplicación en construcción. Por supuesto, el aumento del porcentaje de residuo reutilizado aporta ventajas desde el punto de vista medioambiental. Sin embargo, es necesario confirmar el efecto que tiene sobre el comportamiento de las matrices obtenidas para evaluar la viabilidad de su utilización en construcción.

Uno de los factores que pueden limitar la aplicación de estas matrices con mayor contenido de CB son las propiedades mecánicas, ya que en capítulos anteriores se ha comprobado la disminución de R_c y R_f al aumentar el porcentaje de CB hasta el 20%. Por otro lado, también es necesario analizar el comportamiento de los iones que se introducen en la matriz al añadir la ceniza CB. En este sentido es importante determinar

la capacidad de lixiviación y/o de inmovilización de las matrices para dichos iones y evaluar los efectos asociados tanto sobre el material de construcción, como sobre su entorno en determinadas aplicaciones.

En el presente estudio se realizan sustituciones parciales del cemento Portland 42.5 R por la ceniza CB de hasta el 90%. En la Tabla 8.3, se recoge todas las formulaciones y nomenclatura empleada en el estudio, incluyendo los porcentajes 0, 10 y 20 estudiados en los capítulos anteriores.

Tabla 8.3. Nomenclatura empleada para diferentes porcentajes de sustitución.

Nomenclatura	CEM I 42.5 R (%)	CB (%)
CB-0	100	0
CB-10	90	10
CB-20	80	20
CB-30	70	30
CB-40	60	40
CB-50	50	50
CB-60	40	60
CB-70	30	70
CB-80	20	80
CB-90	10	90

Para evaluar las propiedades mecánicas de estas matrices, se fabrican probetas prismáticas de pasta de $10 \times 10 \times 60$ mm. El amasado de estas matrices se realiza según la norma UNE-EN 196-3 [54] manteniendo en todos los casos la misma relación de agua/cemento (0.5) y las mismas condiciones de curado.

En la Figura 8.12a se presentan los valores de resistencia a compresión (R_c) de las probetas de pasta a 2, 7, 28 y 90 días de curado. Cabe destacar que con el tiempo de curado todas las matrices de estudio presentan un aumento en R_c indicando una continua hidratación del material, por lo que se puede decir, que la adición de pequeñas y grandes cantidades de CB no interrumpe o detiene el proceso de hidratación de las matrices diseñadas.

A 2 días de curado todas las matrices que contienen CB tienen valores de R_c menores que la matriz de referencia, siendo CB-10 la única que se mantiene con valores de $R_c \geq 20$ MPa, cumpliendo así la exigencia para un mortero con clase de resistencia 42.5 R según la norma UNE-EN 197-1 [40]. En el caso de las matrices CB-20, CB-30, CB-40 y CB-50 se obtienen resistencias a compresión con valores superiores a 10 MPa, comparables a las R_c de un cemento con clase de resistencia 32.5. Por último, las matrices con porcentaje de sustitución superior al 60%, tienen R_c con valores entre 1-4 MPa.

Figura 8.12. Evolución de las Resistencias mecánica a compresión (R_c) y flexotracción (R_f) de las probetas CB con el tiempo de curado.

Al cabo de 28 días de curado, como ya se indicó en el capítulo 6, la matriz CB-10 alcanza un valor de R_c de 47.0, similar a la R_c de la matriz de referencia CB-0, de 46.3 MPa. y cumple con los requisitos para un mortero de clase de resistencias 42.5 R [40] ($42.5 \text{ MPa} \leq R_{c28d} \leq 62.5 \text{ MPa}$). La matriz CB-20, por su parte, cumple con los requisitos de un cemento con clase de resistencia 32.5 al alcanzar 36.2 MPa. Por otro lado, las matrices de CB-30 a CB-60 presentan resistencias inferiores a CB-0, CB-10 y CB-20, aunque con valores de R_c entre 22-28 MPa. Cabe destacar que incluso las matrices CB-70 a CB-90 poseen valores de R_c superiores a 8 MPa, lo cual implica su posible aplicación en materiales de baja resistencias como en morteros de albañilería, para rellenos de zanja o huecos, entre otros [117, 118].

Con el tiempo de curado hasta los 90d, se observa un continuo aumento en resistencias a compresión. La matriz CB-10 supera los valores de resistencias de la matriz de

referencia (47.7 MPa), alcanzando valores de 56.5 MPa. Mientras que la matriz CB-20 alcanza valores de 45.4 MPa, considerando la desviación estándar puede considerarse similar a CB-0, cumpliendo con los requisitos de un cemento con clase de resistencia 32.5. En cuanto a las matrices de CB-30 a CB-60 pasan a tener valores entre 25.2-34.5 MPa y las matrices CB-70 a CB-90 aumentan ligeramente alcanzando valores superiores a 9.8 MPa.

En el caso de las resistencias mecánicas a flexotracción (R_F) se puede observar un comportamiento similar al de las resistencias a compresión. En todas las matrices hay un aumento de R_F con el tiempo de curado. Cabe destacar un comportamiento que se puede agrupar en tres casos. Por un lado, los valores de R_F en las matrices CB-10 y CB-20 tienden a equipararse a los valores de la matriz de referencia (CB-0), obteniendo valores de R_F superiores a los 8 MPa a los 28 días en las tres matrices. En cuanto a las matrices comprendidas en el rango de CB-30 a CB-60 se alcanzan valores de R_F entre los 5 y 8 MPa mientras las matrices con un alto porcentaje de CB, 70-90%, se alcanzan valores entre 2 y 4 MPa.

Como se puede observar en la Figura 8.13, existe una correlación lineal de tipo inverso entre los valores de R_c y el porcentaje de adición de CB, es decir, a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de CB hay una disminución del valor de R_c en todas las matrices. Al aumentar el tiempo de hidratación, se observa una disminución más pronunciada de las resistencias a compresión con la adición de CB. Se puede observar que a 2 días de hidratación tenemos una pendiente de 0.21 que se duplica al cabo de 28d de hidratación, llegando a alcanzar un valor 0.51 a los 90 días de hidratación. En todos los casos se observa un buen coeficiente de correlación, que en el caso de 90d alcanza una R^2 de 0.96.

Figura 8.13. Correlación entre los valores de R_c con el porcentaje de sustitución de CB en las matrices diseñadas

Los resultados de los comportamientos mecánicos experimentados por todas las matrices, sugieren que incluso con un 90% de CB, estos nuevos materiales tienen propiedades cementantes. Las resistencias mecánicas a compresión que se obtienen, las hacen adecuadas como materiales de construcción en aplicaciones con distintos niveles de exigencia, desde aplicaciones estructurales, como CB-10 y CB-20, hasta aplicaciones como morteros de relleno o de albañilería, para el grupo de matrices que van desde CB-30 a CB-90.

8.3.1. Evaluación de capacidad de lixiviación-inmovilización de las matrices eco-eficientes

En la Tabla 8.4 se muestra la composición del cemento y la ceniza de partida que se emplean en esta sección y que han sido estudiados en el capítulo 4. La ceniza, CB, es un residuo con algunos elementos tóxicos que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente en altas concentraciones. Entre estos elementos están el aluminio (Al), azufre (S), boro (B), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), entre otros. La adición de CB en una matriz cementante puede permitir la lixiviación de estos elementos o pueden ser fijados en la matriz cementante evitando su lixiviación. Para analizar este aspecto y valorar de manera adecuada la viabilidad de aplicación de las distintas matrices base-cemento consideradas, se realiza un estudio de lixiviación.

Tabla 8.4. Composición química en porcentaje de óxidos del cemento y la CB de partida.

Óxidos	CEM I 42.5 R	CB
CaO	63.73	39.90
SiO ₂	18.81	17.98
K ₂ O	0.97	6.20
Al ₂ O ₃	5.45	5.99
Fe ₂ O ₃	2.58	4.51
MgO	0.75	3.41
SO ₃	3.41	3.02
MnO	0.05	1.27
P ₂ O ₅	0.05	1.19
Na ₂ O	0.06	0.81
TiO ₂	0.23	0.67
SrO	0.05	0.16
ZnO	0.03	0.08
Cr ₂ O ₃	0.01	0.03
Cl ⁻	0.02	2.85
PF	2.28	11.70

Para este estudio se emplea la misma normativa aplicada en la caracterización de la ceniza de partida (apartado 4.3) UNE-EN 12457-2 [46] en tres medios (ácido, neutro, básico). Los resultados del líquido de lixiviado (eluato) y el sólido obtenido después del proceso de lixiviación se analizan y se comparan los elementos lixiviados con los límites establecidos en las dos normas utilizadas en el capítulo 4. Por un lado se considera el Real Decreto aplicable para la calidad del agua de consumo humano (RD 140/2003), que

es especialmente exigente. Por otro lado se consideran los valores límite para residuos no peligrosos establecidos en el RD 1481/2001, que regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertederos. Los resultados de todos los elementos analizados en los eluatos y la composición química de los sólidos, en los tres medios, se presentan en el Anexo 6 mientras en las siguientes secciones se presentan los resultados más relevantes.

La Figura 8.14a y Figura 8.14b representan los datos de pH y conductividad de los eluatos, respectivamente, con los datos iniciales promedio de los medios lixiviantes indicados por una línea verde. Como se puede observar en la Figura 8.14a, el pH de los eluatos después de la lixiviación en todas las muestras tiende a estabilizarse en valores cercanos a 12, independientemente del medio empleado. Este comportamiento puede ser debido a las reacciones de hidratación de las muestras analizadas y la concentración de iones alcalinos en las mismas, que tienden a cambiar el pH de la disolución produciendo un pH alcalino incluso en la disolución ácida, con un pH inicial promedio de 1.17.

Figura 8.14. pH y conductividad eléctrica de los eluatos en relación a los datos iniciales de los medios lixiviantes.

No obstante, los valores de la conductividad eléctrica (CE) de los eluatos son inferiores en medio neutro (MN), que en el medio básico (MB) y en ambos casos la CE del eluato es mayor que la CE inicial del medio lixiviante. En el caso del medio ácido (MA) se obtienen valores de CE mayores que en los otros dos medios y se observa una disminución muy significativa de la conductividad del eluato con respecto al valor de partida. En todos los medios se puede observar que a porcentajes mayores de CB en la matriz de estudio, la CE disminuye, de manera más acusada en los medio MB y MN. Para analizar este comportamiento en mayor detalle se han estudiado las concentraciones de distintos tipos de iones en los eluatos.

Uno de los principales metales alcalinos que se detectan en los eluatos después del proceso de lixiviación es el sodio. La alta concentración de sodio en el medio básico que se observa en la Figura 8.15, no se considera relevante puesto que es debida a la concentración de sodio que tiene el medio lixiviante. En MN y MA, la concentración de Na es menor que el máximo de 200 mg/l permitido para el agua de consumo humano (indicado con la línea horizontal en la figura 8.4) y no sigue una tendencia clara con el contenido en ceniza de la matriz. Por otra parte, el alto contenido de este ión en adición al potasio y calcio (Anexo 6), es coherente con el aumento de pH y con el comportamiento de la conductividad eléctrica observado en la Figura 8.14.

Figura 8.15. Concentración de sodio en los eluatos después de la lixiviación.

Por otro lado, se estudia el comportamiento del aluminio y azufre, cuyas concentraciones están limitadas en el agua de consumo humano (RD 140/2003). En la Figura 8.16 se puede observar como el contenido de azufre se mantiene por debajo del límite establecido por el citado Real Decreto, 200mg/L, en todos los eluatos. Por su parte, el aluminio tiende a lixiviar más en medio con pH básico y disminuye la concentración de estos iones lixiviados a medida que baja el pH del medio. De hecho, en el MB la concentración de aluminio lixiviado supera la marcada por el RD 140/2003 en todas las matrices, mientras que en el MA solo la superan las matrices CB-60 a CB-90.

Como se indicó anteriormente, los límites de concentración establecidos para el agua de consumo humano son especialmente exigentes, por lo que el hecho de que la lixiviación de aluminio obtenida para algunas matrices supere los límites marcados por el RD 140/2003 no implica que no sea viable su utilización en numerosas aplicaciones en construcción. En este sentido, es importante señalar que el contenido de aluminio no viene limitado para el RD 1481/2001, que regula la eliminación de residuos no peligrosos en vertederos.

Figura 8.16. Concentración de aluminio y azufre en los eluatos después de la lixiviación.

Dentro de los metales en transición se analiza el comportamiento de algunos metales de interés por su toxicidad como son el cromo (Cr), el manganeso (Mn), el hierro (Fe), el cobre (Cu) y el cadmio (Cd). La lixiviación de estos elementos en los distintos medios se recoge en la Figura 8.17, donde se ha utilizado una escala de ordenadas diferente a las figuras anteriores debido a la menor concentración obtenida en este caso.

Figura 8.17. Concentración de metales de transición en los eluatos en medio básico (MB), medio neutro (MN) y medio ácido (MA) después de la lixiviación.

El cromo y el manganeso se lixivian en mayor proporción en los medios neutro y ácido, superando en algunas matrices los límites establecidos por el RD 140/2003. El cromo a pesar de ser uno de los elementos que apenas es detectado en la CB de partida, se presenta en los eluatos en mayores concentraciones que el manganeso, superando el límite en 2.6-2.8 veces en las matrices CB-80 y CB-90. Sin embargo el manganeso supera solo 2.3 veces el límite en el caso de CB-80 en MN. Este comportamiento puede ser debido a que el manganeso se fija más en el sólido de las muestras, como se observa a través de la fluorescencia de rayos X en el Anexo 7, donde a mayor porcentaje de CB mayor contenido de MnO en el sólido después del proceso de lixiviación.

En el caso del hierro y el cobre, en la mayoría de las muestras se encuentra por debajo del límite de detección: 0.0034 y 0.0103 mg/L, respectivamente. En las muestras que sobrepasan el límite de detección la concentración de hierro y cobre no sobrepasa los 0.1 mg/L, manteniendo valores por debajo del límite establecido por el RD 140/2003. El hierro apenas es detectable en los eluatos, ya que éste se fija en mayor proporción en el sólido (Anexo 7) aumentando el porcentaje de Fe₂O₃ con la adición de CB.

El cadmio se encuentra por debajo del límite de detección, 0.0026 mg/L, para las matrices con porcentaje de ceniza menor del 40%. Para contenidos en CB iguales o superiores al 40% se observa la lixiviación de este elemento superando los límites establecidos por el RD 140/2003, especialmente en los medios neutro y ácido.

En definitiva, en las matrices con 10, 20 y 30% de CB los elementos de transición potencialmente tóxicos considerados en este estudio se encuentran en los eluatos claramente por debajo de los límites establecidos para la calidad del agua de consumo humano independientemente del medio empleado. Como única excepción se debe tener en cuenta que el Cr se encuentra en concentraciones próximas a dicho límite cuando se emplea medio ácido. Sin embargo, en matrices con contenidos de CB entre el 40 y el 90%, tanto el cromo (Cr) como el manganeso (Mn) y el cadmio (Cd) lixivian en algunos casos por encima de los límites establecidos por el RD 140/2003. Considerando la normativa menos exigente definida en el RD 1481/2001, se comprueba que en ninguno de los iones de metales de transición se superan los límites permitidos. Concretamente, dicha norma no recoge ninguna limitación a la concentración de Mn y las concentraciones máximas permitidas de Cd y Cr total son de 0.3, 2.5 mg/L respectivamente, significativamente menores que las concentraciones determinadas en los eluatos en este trabajo.

Por último, la Figura 8.18 muestra los cloruros lixiviados por las matrices de estudio en los tres medios empleados. Como se puede observar, con la adición de CB aumenta la concentración de cloruros en las muestras hasta rozar los 250 mg/L en medio básico y neutro, límite establecido por el RD 140/2003. Como es de esperar, en los eluatos del

medio ácido se alcanzan valores superiores hasta alcanzar los 6295 mg/L debido al contenido de cloruro en el medio lixivante.

Figura 8.18. Concentración de cloruros en los eluatos después de la lixiviación.

En resumen, los resultados del estudio de matrices eco-eficientes con contenidos de hasta el 90% de CB en peso de cemento, indican que la concentración de iones tóxicos o peligrosos lixiviados por las matrices está por debajo de los límites definidos en la normativa de agua para el consumo humano (RD 140/2003) en la mayoría de los casos. Como excepción, se observan concentraciones mayores que las permitidas por dicha norma para el caso del Al, Cr, Mn y Cd para ciertos porcentajes de sustitución y en ciertos medios lixiviantes. Sin embargo, como ya se indicó en el capítulo 4 los requisitos establecidos para el agua de consumo humano son especialmente exigentes y solo en aplicaciones muy concretas es exigible una normativa tan estricta. Para otras aplicaciones menos exigentes, en las que sea de aplicación el RD 1481/2001, todas las matrices son válidas, puesto que en ningún caso se sobrepasan las concentraciones recogidas en dicha norma.

CAPÍTULO 9.

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

Como conclusión general del presente trabajo de investigación se puede decir que se han obtenido nuevos cementos eco-eficientes que incorporan cenizas de biomasa (CB) con propiedades comparables, y en algunos casos superiores, a una matriz 100% cemento Portland y con aplicación integral en el campo de la construcción.

Esta conclusión general se basa en diversas conclusiones parciales, relativas a los siguientes aspectos del trabajo de investigación:

- Viabilidad de valorización de cenizas de biomasa forestal en nuevos materiales base-cemento.
- Estudio multiescalar de los nuevos materiales base-cemento eco-eficientes para su aplicación en construcción.
- Aplicación integral en construcción de los nuevos materiales base-cemento eco-eficientes.

9.1. Viabilidad de valorización de cenizas de biomasa forestal en nuevos materiales base-cemento.

La ceniza CB es idónea para ser empleada como sustituto parcial de una matriz de cemento Portland tradicional, presentando una actividad puzolánica óptima para ello.

La activación de la ceniza CB mediante tratamiento hidrotermal (TH), propuesta como vía para favorecer la valorización de la ceniza en materiales de construcción, permite la obtención de fases de interés en este campo, como es la fase tobermorita ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$). Esta fase es precursora del gel C-S-H, responsable del desarrollo de las resistencias mecánicas de los materiales base-cemento. De los dos medios activantes considerados, se puede destacar:

- El TH en medio KOH como medio activante, permite la formación de kalsilita (KAlSiO_4) a bajas temperaturas (25°C) y de tobermorita en procesos a 200°C,

acompañada de la formación de carbonato potásico hidratado ($K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$) que no es favorable para aplicaciones en el campo de los materiales de construcción.

- En cuanto al TH considerando NaOH como medio activante, destacar que en este medio se favorece la síntesis más eficiente de tobermorita. Concretamente, en el proceso hidrotermal con disolución de NaOH 1M, durante 4 horas a 200°C se optimiza la formación de tobermorita, como una de las fases mayoritarias y se favorece la reactividad del sólido resultante.

La adición de la ceniza CB y de la CB tratada hidrotermalmente (CB-TH) en sustitución parcial del cemento Portland, modifica la micro-estructura de pastas de cemento y por consiguiente varía el desarrollo de sus resistencias mecánicas.

- Las probetas de pasta de cemento que contienen CB en un 10 y un 20% (CB-10 y CB-20), presentan valores de resistencias a compresión (R_c) a 2 días de curado ligeramente inferiores a las probetas con 100% cemento Portland (CB-0). Con el tiempo de hidratación, las pastas desarrolladas, CB-10 y CB-20, presentan un desarrollo idóneo y óptimo de los valores de R_c que permiten su empleo en materiales de construcción base-cemento.
- Las matrices que contienen un 10% de CB (CB-10) presentan un valor de R_c de 20.2 MPa a 2 días de curado y de 47.0 MPa a 28 días, cumpliendo con las especificaciones de la norma UNE-EN 197-1 para un mortero con clase de resistencia 42.5 R.
- Las matrices con mayor contenido de CB hasta el 20% (CB-20), tienen valores de resistencia a compresión de 17.5 y 36.2 MPa a los 2 y 28 días, respectivamente, que cumplen con las especificaciones de un cemento de clase resistente 32.5 N.
- Las pastas que incorporan CB-TH en un 10% y un 20% (CB-TH10 y CB-TH20) presentan resistencias a compresión a 2 días mayores que CB-0. Este resultado se relaciona con la alta actividad puzolánica inicial que presenta el sólido obtenido del tratamiento hidrotermal. Para mayores tiempos de curado, las resistencias mecánicas a compresión disminuyen respecto de las de CB-0, posiblemente debido a la posible formación de geles, N-A-S-H y C-N-A-S-H de menores prestaciones mecánicas que el gel C-S-H y dando lugar a una microestructura más abierta con poros de mayor tamaño.

Por tanto, se puede concluir que la adición de CB al cemento proporciona pastas con mejores propiedades mecánicas a compresión con el tiempo de hidratación que la adición de CB-TH. Este factor, unido al hecho de un mayor consumo de recursos

asociado con el tratamiento hidrotermal, hace que sea favorable y sostenible considerar la incorporación de ceniza CB como sustituto parcial de un CEM I en el desarrollo innovador de nuevos cementos eco-eficientes para su aplicación integral en construcción.

9.2. Estudio multi-escalar de los nuevos materiales base- cemento eco-eficientes

La presencia de la ceniza de biomasa CB en pastas y morteros eco-eficientes tiene un efecto similar en las propiedades físicas y mecánicas al observado en el caso de materiales base-cemento que incorporan cenizas volantes de la combustión de carbón.

- En cuanto a los valores de escurrimiento y densidad de los morteros que incorporan CB en un 10% y 20% disminuyen ligeramente en relación a los del mortero de referencia, CB-0.
- Los morteros CB-10 y CB-20 presentan valores de resistencias mecánicas a compresión de 53.3 y 50.5 MPa a los 28 días, respectivamente, y valores del módulo elástico, E, del orden de 30 GPa.

La incorporación de CB en los materiales base-cemento (CB-10 y CB-20) modifica la microestructura, promoviendo una mejor durabilidad ante agentes externos agresivos.

- Las pastas de cemento eco-eficiente sometidas a tres medios agresivos (agua de mar, sulfatos y cloruros) superan el índice Köch Steinegger (IKS) de 0.7, por lo tanto pueden considerarse como resistentes ante estos medios agresivos. Los principales cambios microestructurales se obtienen en los medios agua de mar y cloruros, donde las matrices eco-eficientes desarrolladas permiten la incorporación de los iones cloruros del medio mediante la formación de la sal de Friedel ($\alpha\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{H}_{0.34}\text{O}_{6.34}\text{Cl}_{1.67}$), sin carácter expansivo. De hecho, la matriz CB-10 alcanza valores de Rc superiores a la matriz de referencia CB-0 sometida a cloruros, con valores de 53.9, 56.9 y 59.8 MP después de 28, 56 y 91 días de exposición.
- Las propiedades de transporte se modifican ligeramente por la incorporación de CB. La ceniza provee una estructura más densa, como se indica por la menor permeabilidad al oxígeno y menor absorción capilar en comparación a un mortero 100% cemento Portland, con una reducción del orden de 10-28% y 39-46%, respectivamente.
- La migración de cloruros y la resistividad de la superficie se ven afectados ligeramente en las matrices que contienen CB, con una tendencia coherente con la presencia de cloruros y álcalis en la ceniza de partida. Este aspecto se ha de tener en cuenta en algunas aplicaciones de estos materiales eco-eficientes.

9.3. *Aplicación integral en construcción de los nuevos materiales*

Los cementos eco-eficientes desarrollados son de aplicación en baldosas de mortero con propiedades mecánicas similares o mejoradas respecto a las de un cemento Portland.

- La sustitución parcial de cemento por un 10 y un 20% de CB en baldosas de mortero da lugar a una ligera disminución del 5.0 y un 16.1% en relación al mortero de referencia, respectivamente. En todas las matrices se superan los 5 MPa, resistencias a flexo-tracción adecuadas para la aplicación considerada.
- La adición de CB mejora el comportamiento del material en términos de resistencia al deslizamiento, a la abrasión y al impacto, que son las propiedades mecánicas a considerar para la aplicación de las baldosas en pavimentos.

La viabilidad de aplicación estructural de los cementos eco-eficientes que incorporan CB (CB-10 y CB-20) se estudia en base a ensayos de pore-pressing y adherencia al acero.

- El pH de la fase acuosa, que permite la pasivación del acero, no se ve modificado por la presencia de CB, manteniendo valores cercanos a 13.
- La adherencia del acero a las matrices cementantes eco-eficientes es similar a la adherencia del cemento de referencia, CB-0.
- Es importante destacar la presencia de altas concentraciones de cloruros en la fase acuosa de las matrices base-cemento que incorporan CB. La presencia de cloruros puede ser perjudicial al armado, por lo tanto se debe ampliar el estudio de este aspecto de los nuevos materiales eco-eficientes para poder ser empleados en estructuras armadas.

Todas las matrices que incorporan CB de un 10 a un 90% se pueden considerar adecuadas como materiales de construcción en aplicaciones con distintos niveles de exigencia, desde aplicaciones de altas prestaciones mecánicas, para un porcentaje de adición del 10-20%, hasta aplicaciones como morteros de relleno o de albañilería, para el 30-90%.

- Las matrices con adición de CB en porcentajes del 10 al 90% tienen propiedades cementantes, con resistencias a compresión que se incrementan con el tiempo de curado.
- La lixiviación de iones tóxicos y peligrosos por parte de estas matrices se mantiene por debajo del límite más exigente establecido por la normativa para el agua de consumo humano, con la excepción de algunos elementos como el Cr, Mn,

y Cd. Sin embargo en todos los casos se cumple con los límites establecidos para el depósito en vertederos de residuos no peligrosos.

En definitiva, los nuevos cementos eco-eficientes desarrollados en el presente trabajo, se pueden considerar de aplicación integral en el campo de la construcción en escenarios con distintas exigencias. Estos innovadores materiales conllevan importantes ventajas medioambientales, sociales y económicas debido a la valorización de un residuo (sub-producto) como es la ceniza de biomasa (CB) y al menor consumo de cemento Portland.

CONCLUSIONS

As a general conclusion of the present research work it may be said that new eco-efficient cements were obtained with the incorporation of biomass ashes (BA in Spanish CB), which have comparable properties, and in some cases even superior, to a 100% Portland cement matrix, and which have a comprehensive application in the construction field.

This general conclusion is based on several partial conclusions related to the following aspects of the research:

- *Viability of forest biomass ashes valorization in new cement-based materials.*
- *Multiscale study of new eco-efficient cement-based materials for application in construction.*
- *Comprehensive application in construction of the new eco-efficient cement-based materials.*

9.1 Viability of forest biomass ashes valorization in new cement-based materials

CB ash is adequate to be employed as a partial substitute of an ordinary Portland matrix, showing an optimum pozzolanic activity.

Activation of CB ash by hydrothermal treatment (HT), proposed as to enhance the valorization of the ash in construction materials, allows the formation phases of interest within this field, as tobermorite phase ($\text{Ca}_{2.25}(\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5})(\text{H}_2\text{O})$). This phase is the precursor of the gel C-S-H, which is the responsible for the development of mechanical strengths in cement-based materials. From the results obtained for the two activating media considered, it may be highlighted:

- *The HT with KOH as an activating medium allows the formation of kalsilite (KAlSiO_4) at low temperatures (25°C) and tobermorita in process at 200°C,*

accompanied by the formation of hydrated potassium carbonate ($K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$) which is not favorable for the proposed application.

- *Regarding HT considering NaOH as an activating medium, it is noticeable that it allows a more efficient synthesis of tobermorite. Specifically, with a hydrothermal process in NaOH 1M solution, during 4 hours at 200°C the formation of tobermorite as one of the principal phases is optimized and the reactivity of the resulting solid is favored.*

The addition of CB ash and of CB hydrothermally treated (CB-TH) as a partial substitution of Portland cement, modifies the micro-structure of cement pastes and therefore varies the development of their mechanical resistances.

- *The cement paste specimens containing CB in 10% and 20% (CB-10 and CB-20), have values of compressive strengths (R_c) at 2 days slightly lower than the specimens with 100% Portland cement (CB-0). With the curing time, the CB-10 and CB-20 pastes show a correct development of compressive strengths that allow their use in cement-base construction materials.*
- *The matrices containing 10% of CB (CB-10) have a value of R_c of 20.2 MPa at 2 days of curing and 47.0 MPa at 28 days, meeting the specifications of the UNE-EN 197-1 for a mortar with resistance class 42.5 R.*
- *The matrices with a higher content of CB, up to a 20% (CB-20) have values of R_c of 17.5 and 36.2 MPa at 2 and 28 days, respectively, complying with the requirements for a cement with resistance class 32.5N.*
- *Cement pastes that incorporate CB-HT by 10% and 20% (CB-TH10 and CB-TH20) have higher compressive strength at early ages than CB-0. This result is related to the high initial pozzolanic activity showed by the solid obtained from the hydrothermal treatment. For longer curing periods, the mechanical strength declines with respect to CB-0, possibly due to the formation of a type of gels, N-A-S-H and C-N-A-S-H of lower mechanical performance than C-S-H gel y giving rise to a more open microstructure with pores of higher size.*

It may be concluded that the addition of CB to the cement provides pastes with better mechanical properties in compression with curing time than the addition of CB-TH. This factor, along with the increased consumption of resources associated with hydrothermal treatment, makes it more favorable and sustainable to consider the starting CB ash as a partial substitution of CEM I cement in the innovative development of new eco-efficient cements for comprehensive application in construction.

9.2 Multiscale study of new eco-efficient cement-based materials for application in construction

The presence of CB biomass ash in eco-efficient pastes and mortars has a similar effect on the physical and mechanical properties as those observed in the case of cement-based materials incorporating standardized coal fly ash.

- *It is noted that both, the runoff as the density, of the mortars with a 10% and 20% of CB slightly decrease with respect to the reference mortar, CB-0.*
- *Mortars CB-10 and CB-20 have a compressive resistance of 53.3 MPa and 50.5 at 28 days, respectively, and values of elastic modulus, E, in the order of 30 GPa.*

Incorporation of CB in cement-based Materials (CB-10 and CB-20) modifies the microstructure enhancing the durability upon external aggressive agents.

- *Eco-efficient cement pastes submitted to three aggressive media (sea water, sulfates and chlorides) have a value of the Köch Steinegger index (IKS) higher than 0.7, so they may be considered as resistant to these media. The main microstructural is obtained in sea water and chlorides, in which the developed matrices incorporate the chloride ions from the medium through the formation of the Friedel salt ($\alpha\text{-Ca}_4\text{Al}_2\text{H}_{0.34}\text{O}_{6.34}\text{Cl}_{1.67}$), with no expansive character. In fact, CB-10 matrix reaches R_c values higher than the reference matrix CB-0 when submitted to chlorides, with values of 53.9, 56.9 and 59.8 MPa after 28, 56 and 91 of exposure.*
- *Transport properties are slightly modified by the incorporation of CB. The ash provides a denser structure, as indicated by the lower oxygen permeability and the lower capillary water absorption when compared to a 100% Portland cement mortar; a reduction in the order of 10-28% y 39-46% is obtained, respectively.*
- *Chloride migration and surface resistivity are slightly modified in the CB containing matrices, with a tendency that is coherent with the presence of chloride and alkali in the raw ash. This aspect has to be taken into account in certain applications of these eco-efficient materials.*

9.3 Comprehensive application in construction of the new eco-efficient cement-based materials.

Eco-efficient cements developed are adequate for application in mortar tiles with similar or improved properties with respect to cement Portland.

- *The partial replacement of cement with 10-20% of CB in mortar tile results in slight decrease of 5.0 and 16.1% in bending resistance value compared to the reference mortar, respectively. The flexural strength of 5 MPa suitable for the considered application is exceeded in all the matrices.*

- *The addition of CB improves the resistant behavior of the material in terms of slid, abrasion and impact, which are mechanical properties to be considered in the application of tiles in flooring.*

The viability of structural application of eco-efficient cements that incorporate CB (CB-10 and CB-20) is studied in terms of pore-pressing and adhesion to steel test.

- *The pH of the aqueous phase that guarantees the passivation of steel is not modified by the presence of CB, maintaining values close to 13.*
- *The addition to steel of eco-efficient cementitious matrices is similar to the addition of the reference cement, CB-0.*
- *It is important to highlight the presence of high concentrations of chlorides in the aqueous phase of the cement-based matrix incorporating CB. The presence of chlorides can be harmful for the reinforcement; therefore to implement these materials in reinforced structures further study of this aspect of the new eco-efficient materials is necessary.*

All the matrices that incorporate CB with 10% to 90% can be considered adequate in construction material in applications with different levels of requirements, from applications high mechanical performance, with an addition of 10-20%, to applications such as filling or masonry mortars, for 30-90%.

- *The matrices with added CB percentages of 10 to 90% have cementitious properties, with compressive resistance that increases with curing time.*
- *The leaching of toxic and dangerous ions by these matrices remains below the most demanding limit established by the drinking water regulations, with the exception of some elements such as Cr, Mn, and Cd. However, in all of these cases leaching valued meet the limits established for the deposit of non hazardous waste for disposal in landfill.*

In summary, new eco-efficient cements developed in the present work can be considered to be of comprehensive application in the construction field in scenarios with different requirements. These innovative materials imply important environmental, social and economic advantages due to the valorization of a residue and to the lower consumption of Portland cement.

CAPÍTULO 10.

REFERENCIAS

CAPÍTULO 10. REFERENCIAS

- [1] Ley 22/2011 de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE del 29 de julio de 2011, Num. 181, Sec. 1, 85650-85705, 2011.
- [2] Isaia GC. High-performance concrete for sustainable constructions. In: G.R. Woolley JJJMG, Wainwright PJ, editors. Waste Management Series: Elsevier; 2000. p. 344-54.
- [3] Berndt ML. Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate. Construction and Building Materials. 2009;23(7):2606-13.
- [4] Ley 1/2005 de 9 de marzo, por la que regula el régimen del comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero. BOE del 10 de marzo de 2005, Num. 59, 8405-8420, 2005.
- [5] IDAE. Informe Estadístico Energías Renovables.: IDAE, datos provisionales a diciembre de 2015; 2015.
- [6] Loo SV, Koppejan J. Biomass Combustion and Co-Firing. Netherlands: Twente University Press, Enschede; 2002.
- [7] Demirbs A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy Convers Manage. 2001;42:1357-78.
- [8] AEBIOM. Annual Statistical Report: 2013. Energy Consumption 2011. 2013.
- [9] COMBATE AL CAMBIO CLIMÁTICO.
- [10] GONZÁLEZ JF, MARTIN FG, GONZÁLEZ PDR, ALFARO GSM, RUIZ AB, HERVAS JMS, et al. Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética. In: S.A. P, editor. Madrid: Mundi-Prensa; 2015.
- [11] Wang S, Miller A, Llamazos E, Fonseca F, Baxter L. Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. Fuel. 2008;87(3):365-71.
- [12] Carrasco B, Cruz N, Terrados J, Corpas F, Pérez L. An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. Fuel. 2014;118(0):272-80.
- [13] Jiménez I, Pérez G, Velasco D, Ruiz B, Guerrero A. Eco-efficient cement obtained from ashes of a fluidized bed combustor. I International Congress and III

- National Congress on Sustainable Construction and Eco-efficient Solutions. Sevilla, Spain 2013. p. 97-105.
- [14] UNE-EN 450-1. Fly ash concrete - Part 1: Definiton, specifications and conformity criteria. 2013.
- [15] Vassilev S, Baxter D, Andersen L, Vassileva C. An overview of the composition and aplication of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*. 2013;105(0):19-39.
- [16] Vassilev S, Baxter D, Andersen L, Vassileva C. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*. 2013;105(0):40-76.
- [17] Girón R, Ruiz B, Fuente E, Gil R, Suárez-Ruiz I. Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel*. 2013;114(0):71-7.
- [18] Guerrero A, Jiménez I, Peña R, Pérez G, Goñi S. Valorización de cenizas mediante tratamiento hidrotermal para su aplicación en materiales de construcción. 420 ed. Madrid, Spain: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC); 2014.
- [19] Goñi S, Guerrero A, Luxán M, Macías A. Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*. 2003;33(9):1399-405.
- [20] Goñi S, Guerrero A. Cementos Belíticos: Caracterización de los productos de hidratación por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X. *Revista Técnica CEMENTO HORMIGÓN*. 2008;917(4-15).
- [21] Li C, Sun H, Li L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. *Cement and Concrete Research*. 2010;40(9):1341-9.
- [22] Canpolat F, Yilmaz K, Köse MM, Sümer M, Yurdusev MA. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production. *Cement and Concrete Research*. 2004;34(5):731-5.
- [23] Peña Penilla R, Guerrero Bustos A, Goñi Elizalde S. Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash. *Fuel*. 2006;85(5-6):823-32.
- [24] Amrhein C, Haghnia GH, Kim TS, Mosher PA, Gagajena RC, Amanios T, et al. Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. *Environmental Science & Technology*. 1996;30(3):735-42.
- [25] Querol X, Plana F, Alastuey A, López-Soler A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel*. 1997;76(8):793-9.
- [26] Querol X, Umaña JC, Plana F, Alastuey A, Lopez-Soler A, Medinaceli A, et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel*. 2001;80(6):857-65.
- [27] Goñi S, Guerrero A, Macías MA, Peña R, Fernández E. Empleo de materiales secundarios como materia prima de nuevos tipos de cementos. *Materiales de Construcción*. 2001;51(263-264).
- [28] Guerrero A, Goñi S, Macías A, Luxán MP. Effect of the starting fly ash on the microstructure and mechanical properties of fly ash–belite cement mortars. *Cement and Concrete Research*. 2000;30(4):553-9.
- [29] Guerrero A, Goñi S, Macías A. Durability of new fly ash–belite cement mortars in sulfated and chloride medium. *Cement and Concrete Research*. 2000;30(8):1231-8.

- [30] Goñi S, Guerrero A, Lorenzo MP. Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(3):1608-17.
- [31] Peña R, Guerrero A, Goñi S. Hydrothermal treatment of bottom ash from the incineration of municipal solid waste: Retention of Cs(I), Cd(II), Pb(II) and Cr(III). *Journal of Hazardous Materials*. 2006;129(1-3):151-7.
- [32] Crow JM. The concrete conundrum. *Chemistry World*. 2008:62-6.
- [33] WBCSD. Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2050. In: Corlet PF, editor. 2010.
- [34] Taylor HFW. *The Chemistry of Cement*. Ed. by H.F.W. Taylor. London (u.a.): Academic Press; 1964.
- [35] AFCA. Proceso de Fabricación. Agrupación de Fabricantes de Cemento de Andalucía.
- [36] Aprianti E, Shafigh P, Bahri S, Farahani JN. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials*. 2015;74(0):176-87.
- [37] Rajamma R, Ball RJ, Tarelho LAC, Allen GC, Labrincha JA, Ferreira VM. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(2-3):1049-60.
- [38] Guerrero A, Goñi S, Macías A, Luxán M. Mechanical properties, pore size distribution, and pore solution of fly ash-belite cement mortars. *Cement and Concrete Research*. 1999;29(11):1753-8.
- [39] UNE-EN 450-2. Fly ash for concrete - Part 2: Conformity evaluation. 2006.
- [40] UNE-EN 197-1. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. 2011.
- [41] IUPAC. Manual os Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl Chem*. 1972;31(578-638).
- [42] Mehta PK. *Concrete: Structures, Properties, and Materials* 1986.
- [43] Mindess S, Young FJ, Darwin D. *Concrete*. 2nd ed. Harlow, UK: Prentice Hall; 2002.
- [44] Aligizaki KK. *Pore Structure on Cement-based Materials: testing, interpretation and requirements*. London: Taylor and Francis; 2006.
- [45] Brunauer S, Emmett P, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938;60:309-19.
- [46] UNE-EN 12457-2. Characterization of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 k/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). 2003.
- [47] Guerrero A, Fernández E, Macías A, Goñi S. Hydrothermal treatment of fly ash from municipal solid waste incineration. In: G.R. Woolley JJJMG, Wainwright PJ, editors. *Waste Management Series*: Elsevier; 2000. p. 178-85.
- [48] Wang J, Wu X, Wang J, Liu C, Lai Y, Hong Z, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag-fly ash-metakaolin cementitious materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;155(0):186-91.
- [49] Jiang W, Roy DM. Hydrothermal processing of new fly ash cement. *Journal Name: American Ceramic Society Bulletin; (United States); Journal Volume: 71:4. 1992:Medium: X; Size: Pages: 642-7.*
- [50] Guerrero A, Goñi S, Allegro VR. Durability of class C fly ash belite cement in simulated sodium chloride radioactive liquid waste: Influence of temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(2-3):1099-102.

- [51] Sanchez de Rojas M. Estudio de la relación estructura-actividad puzolánica de materiales síliceos españoles (origen: natural y artificial) y utilización en los conglomerantes hidráulicos [Doctoral]: Universidad Autónoma de Madrid; 1986.
- [52] Sánchez de Rojas M, Frías M. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research*. 1996;26(2):203-13.
- [53] Sánchez de Rojas M, Frías M, Rivera J. Studies about the heat of hydration developed in mortars with natural and by-product materials. *Materiales de Construcción*. 2000;50(260):39-48.
- [54] UNE-EN 196-3. Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting times and soundness. 2005.
- [55] UNE-EN 196-1. Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength. 2005.
- [56] UNE 83811. Mortars. Test Methods. Fresh Mortars. Determination of Consistence. Flow Table (Reference Method). 1992.
- [57] UNE 80112. Test methods of cements. Physical analysis. Determination of contraction in air and expansion in water. 1989.
- [58] UNE 80113. Test methods of cements. Physical analysis. Determination of the autoclave expansion. 2013.
- [59] UNE 83316. Concrete tests. Determination of the modulus of elasticity in compression. 1996.
- [60] UNE-EN 1339. Concrete paving flags - Requirements and test methods. 2004.
- [61] UNE-EN 13748-2. Terrazzo tiles - Part 2: Terrazzo tiles for external use. 2005.
- [62] UNE-EN 10080. Steel for the reinforcement of concrete - Weldable reinforcing steel - General. 2006.
- [63] UNE 36094. Steel Wire And Strand For Prestressed Concrete. 1997.
- [64] Köch A, Steinegger H. A rapid test method for cements for their behaviour under sulphate attack. *Zement Kalk Gips*. 1960;7:317-24.
- [65] UNE 83981. Concrete durability. Test methods. Determination to gas permeability of hardened concrete. 2008.
- [66] UNE 83982. Concrete durability. Test methods. Determination of the capillar suction in hardened concrete. Fagerlund method. 2008.
- [67] Zhu W, Bartos PJM. Permeation properties of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*. 2003;33(6):921-6.
- [68] Ortega JM, Sánchez I, Climent MA. Durability related transport properties of OPC and slag cement mortars hardened under different environmental conditions. *Construction and Building Materials*. 2012;27(1):176-83.
- [69] Żyrkowski M, Neto RC, Santos LF, Witkowski K. Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit. *Fuel*. 2016;174:49-53.
- [70] Guerrero A, Goñi S, Allegro VR. Resistance of class C fly ash belite cement to simulated sodium sulphate radioactive liquid waste attack. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2-3):1250-4.
- [71] Guerrero A, Goñi S, Macías A, Luxán M. Effect of the starting fly ash on the microstructure and mechanical properties of fly ash-belite cement mortars. *Cement and Concrete Research*. 2000;30(4):553-9.
- [72] Myneni SCB, Traina SJ, Waychunas GA, Logan TJ. Vibrational spectroscopy of functional group chemistry and arsenate coordination in ettringite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998;62(21-22):3499-514.

- [73] Ramachandran V, Paroli R, Beaudoin J, Delgado A. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials: William Andrew Publishing/Noyes; 2002.
- [74] Jaworek A, Czech T, Sobczyk AT, Krupa A. Properties of biomass vs. coal fly ashes deposited in electrostatic precipitator. *Journal of Electrostatics*. 2013;71(2):165-75.
- [75] Becerro AI, Escudero A, Mantovani M. The hydrothermal conversion of kaolinite to kalsilite: Influence of time, temperature, and pH. *Am Mineral*. 2009;94:1672-8.
- [76] Sun C, Qiu F, Yang D, Ye B. Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K₂CO₃ as heterogeneous solid base catalyst. *Fuel Process Technol*. 2014;126:383-91.
- [77] Ramachandran V, Beaudoin J. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. New York: William Andrew Publishing/Noyes; 2001.
- [78] Zhang Y, Lv M, Chen D, Wu J. Leucite crystallization kinetics with kalsilite as a transition phase. *Materials Letters*. 2007;61(14-15):2978-81.
- [79] Li X-f, Zuo Y, Zhang Y, Fu Y, Guo Q-x. In situ preparation of K₂CO₃ supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel*. 2013;113:435-42.
- [80] Atta AY, Jibril BY, Aderemi BO, Adefila SS. Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash. *Applied Clay Science*. 2012;61:8-13.
- [81] MILLER FA, WILKINS CH. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis *Anal Chem*. 1952;24(8):1253-94.
- [82] HuaNc CK, Konn PF. INFRARED STUDY OF THE CARBONATE MINERALS. *The American Mineralogist*. 1960;45:311-24.
- [83] Yu P, Kirkpatrick R, Poe B, McMillan P, Cong X. Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999;82(3):742-8.
- [84] Pechar F, Rykl D. A complex study of vibrational spectra of natural analcime. *Chemické Zvesti*. 1983;37(6):757-65.
- [85] Barnes MC, Addai-Mensah J, Gerson AR. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999;31(3):303-19.
- [86] Jin F, Al-Tabbaa A. Strength and drying shrinkage of slag paste activated by sodium carbonate and reactive MgO. *Construction and Building Materials*. 2015;81:58-65.
- [87] Cisneros V, Ocanto F, Linares CF. Ca²⁺, Mg²⁺ or Fe²⁺ ion-exchanged cancrinite-type zeolites as possible hypoglycemic agents. *Latinoamericana de Química*. 2011;39(1-2):55-61.
- [88] Komarneni S. Heavy metal removal from aqueous solutions by tobermorites and zeolites. *Nuclear and Chemical Waste Management*. 1985;5(4):247-50.
- [89] Rodríguez O, Kacimi L, López-Delgado A, Frías M, Guerrero A. Characterization of Algerian reservoir sludges for use as active additions in cement: New pozzolans for eco-cement manufacture. *Construction and Building Materials*. 2013;40(0):275-9.
- [90] Matschei T, Lothenbach B, Glasser FP. The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2007;37(2):118-30.
- [91] Lannegrand R, Ramos G, Talero R. Condition of knowledge about the Friedel's salt. *Materiales de Construcción*. 2001;51:63-71.
- [92] Tkaczewska E, Mróz R, Łój G. Coal-biomass fly ashes for cement production of CEM II/A-V 42.5R. *Construction and Building Materials*. 2012;28(1):633-9.

- [93] Frías M, Sanchez de Rojas MI, García R, Juan Valdés A, Medina C. Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement. *Cement and Concrete Composites*. 2012;34(5):678-83.
- [94] Murat M, Sorrentino F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and Concrete Research*. 1996;26(3):377-85.
- [95] Provis JL, Palomo A, Shi C. Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*. 2015;78, Part A:110-25.
- [96] Aye T, Oguchi CT, Takaya Y. Evaluation of sulfate resistance of Portland and high alumina cement mortars using hardness test. *Construction and Building Materials*. 2010;24(6):1020-6.
- [97] Coombes MA, Feal-Pérez A, Naylor LA, Wilhelm K. A non-destructive tool for detecting changes in the hardness of engineering materials: Application of the Equotip durometer in the coastal zone. *Engineering Geology*. 2013;167:14-9.
- [98] Barnes P. *Structure and Performance of Cements*, Second Edition: Applied Science; 1983.
- [99] Šiler P, Bayer P, Sehnal T, Kolářová I, Opravil T, Šoukal F. Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 2015;78:181-8.
- [100] de Rojas MIS, Frías M. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research*. 1996;26(2):203-13.
- [101] Medina C, Banfill PFG, Sánchez de Rojas MI, Frías M. Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste. *Construction and Building Materials*. 2013;40(0):822-31.
- [102] Thongsanitgarn P, Wongkeo W, Chaipanich A, Poon CS. Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size. *Construction and Building Materials*. 2014;66:410-7.
- [103] Rahhal V, Talero R. Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements. *J Therm Anal Calorim*. 2004;78(1):191-205.
- [104] Nocun-Wczelik W. Heat Evolution in Hydrated Cementitious Systems Admixed with Fly Ash. *J Therm Anal Calorim*. 2001;65(2):613-9.
- [105] AAVV. *Recomendaciones Y Pliego De Condiciones Para Fabricas De Albañilería*. 2 ed. Madrid: Asociación nacional de fabricantes de mortero; 2012.
- [106] UNE-EN 12390-7. *Testing hardened concrete - Part 7: Density of hardened concrete*. 2009.
- [107] Schmitt H, Heene A. *Tratado de Construcción*. 7 ed. Barcelona 2004.
- [108] Medina C, Zhu W, Howind T, Sánchez de Rojas MI, Frías M. Influence of mixed recycled aggregate on the physical – mechanical properties of recycled concrete. *Journal of Cleaner Production*. 2014;68(0):216-25.
- [109] Martínez-Lage I, Martínez-Abella F, Vázquez-Herrero C, Pérez-Ordóñez JL. Properties of plain concrete made with mixed recycled coarse aggregate. *Construction and Building Materials*. 2012;37:171-6.
- [110] Tarun R. Naik SSS, Bruce R. *Effect of Source and Amount of Fly Ash on Mechanical and Durability Properties of Concrete*. Special Publication. 170.
- [111] Vegas I, Cano M, Arribas I, Frías M, Rodríguez O. Physical–mechanical behavior of binary cements blended with thermally activated coal mining waste. *Construction and Building Materials*. 2015;99:169-74.

- [112] Li Z. Drying shrinkage prediction of paste containing meta-kaolin and ultrafine fly ash for developing ultra-high performance concrete. *Materials Today Communications*. 2016;6:74-80.
- [113] Frias M, Goñi S, García R, Vigil de La Villa R. Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions. *Composites Part B: Engineering*. 2013;46(0):173-8.
- [114] Lorenzo MP, Goñi S, Guerrero A. Role of aluminous component of fly ash on the durability of Portland cement-fly ash pastes in marine environment. *Waste Management*. 2003;23(8):785-92.
- [115] Kollek JJ. The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method—a recommendation. *Materials and Structures*. 1989;22(3):225-30.
- [116] Andrade C, D'Andrea R. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y de su durabilidad. *Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción*. 2011;1(2):93-101.
- [117] ACI 229R-99. *Controlled Low-strength Materials*, 1999.
- [118] UNE-EN 413-1. *Masonry cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria*. 2011.

ANEXOS

ANEXO 1. FICHAS JCP DE DRX EMPLEADAS.

Pattern : 00-046-1045			Radiation = 1.540600			Quality : High			
SiO ₂			2th			i	h	k	l
Silicon Oxide Quartz, syn			20.860	16	1	0	0		
			26.640	100	1	0	1		
			36.544	9	1	1	0		
			39.465	8	1	0	2		
			40.300	4	1	1	1		
			42.450	6	2	0	0		
			45.793	4	2	0	1		
			50.139	13	1	1	2		
			50.622	1	0	0	3		
			54.875	4	2	0	2		
			55.325	2	1	0	3		
			57.235	1	2	1	0		
			59.960	9	2	1	1		
			64.036	2	1	1	3		
			65.786	1	3	0	0		
			67.744	6	2	1	2		
			68.144	7	2	0	3		
			68.318	5	3	0	1		
			73.468	2	1	0	4		
			75.660	3	3	0	2		
77.675	1	2	2	0					
79.884	2	2	1	3					
80.047	1	2	2	1					
81.173	2	1	1	4					
81.491	2	3	1	0					
83.840	1	3	1	1					
84.957	1	2	0	4					
87.439	1	3	0	3					
90.831	2	3	1	2					
92.788	1	4	0	0					
94.651	1	1	0	5					
95.119	1	4	0	1					
96.238	1	2	1	4					
98.751	1	2	2	3					
102.231	1	1	1	5					
102.567	1	3	1	3					
103.877	1	3	0	4					
104.203	1	3	2	0					
106.593	1	3	2	1					
112.114	1	4	1	0					
114.061	1	3	2	2					
114.467	2	4	0	3					
114.639	2	4	1	1					
115.885	1	2	2	4					
117.537	1	0	0	6					
118.313	1	2	1	5					
120.124	1	3	1	4					
121.853	1	1	0	6					
122.605	1	4	1	2					
127.251	1	3	0	5					
131.203	1	1	1	6					
132.756	1	5	0	1					
134.293	1	4	0	4					
136.424	1	2	0	6					
137.895	2	4	1	3					
140.318	1	3	3	0					
143.251	3	5	0	2					
144.119	1	3	3	1					
Lattice : Hexagonal S.G. : P3221 (154) a = 4.91344 c = 5.40524 Z = 3			Mol. weight = 60.08 Volume [CD] = 113.01 Dx = 2.649 Dm = 2.660 l/lcor = 3.41						
Color: White Temperature of data collection: Pattern taken at 23(1) C. General comments: Low temperature quartz. General comments: 2θ determination based on profile fit method. Optical data: B=1.544, Q=1.553, Sign=+ Additional pattern: To replace 33-1161. Data collection flag: Ambient.									
Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany., ICDD Grant-in-Aid (1993)									
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=539(0.0018,31)			Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer Internal standard : Si						

Pattern : 00-044-1481			Radiation = 1.540600			Quality : High															
Ca(OH) ₂			2th	i	h	k	l														
Calcium Hydroxide Portlandite, syn			18.008	72	0	0	1														
			28.672	27	1	0	0														
			34.102	100	1	0	1														
			36.527	1	0	0	2														
			47.121	30	1	0	2														
			50.813	31	1	1	0														
			54.358	14	1	1	1														
			56.092	1	0	0	3														
			59.426	3	2	0	0														
			62.634	9	2	0	1														
			64.233	7	1	0	3														
			*64.233	7	1	1	2														
			71.811	6	2	0	2														
			77.654	1	0	0	4														
			79.095	2	1	1	3														
			81.910	2	2	1	0														
			84.751	5	1	0	4														
			*84.751	5	2	1	1														
			86.197	2	2	0	3														
			93.209	3	2	1	2														
96.030	2	3	0	0																	
98.882	2	1	1	4																	
*98.882	2	3	0	1																	
103.143	1	0	0	5																	
106.066	1	2	0	4																	
107.579	2	2	1	3																	
110.521	1	1	0	5																	
118.268	1	2	2	0																	
<p>Color: White</p> <p>Sample source or locality: Sample obtained from σ Chemical Co.</p> <p>General comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2.2%.</p> <p>Additional pattern: Validated by a calculated pattern.</p> <p>Optical data: A=1.545, B=1.574, Sign=-</p> <p>Deleted and rejected by: Deleted by 4-733 which is satisfactory.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>																					
Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1992)																					
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/FOM : F25= 52(0.0167,29)</p>			<p>Filter : Monochromator crystal</p> <p>d-sp : Diffractometer</p> <p>Internal standard : Si</p>																		

Pattern : 01-072-0503			Radiation = 1.540600			Quality : Calculated											
Ca(SO ₄)			2th			i			h			k			l		
Calcium Sulfate Anhydrite			19.046			1			0			1			1		
			22.931			42			1			1			1		
			25.461			999			0			2			0		
			*25.461			999			2			0			0		
			28.597			21			0			0			2		
			31.380			301			1			0			2		
			31.991			33			2			1			1		
			36.304			67			2			2			0		
			38.646			174			0			2			2		
			*38.646			174			2			0			2		
			40.822			189			1			2			2		
			41.298			58			0			3			1		
			43.387			57			1			3			1		
			*43.387			57			3			1			1		
			45.470			42			0			1			3		
			46.851			31			2			2			2		
			47.391			2			1			1			3		
			48.740			125			3			0			2		
49.144			28			2			3			1					
52.262			79			0			4			0					
*52.262			79			4			0			0					
52.832			3			2			1			3					
55.772			121			3			2			2					
56.168			4			4			1			1					
57.808			20			3			3			1					
59.007			31			2			4			0					
*59.007			31			4			2			0					
59.200			18			0			0			4					
60.655			24			0			4			2					
*60.655			24			4			0			2					
60.806			17			1			0			4					
61.117			8			1			3			3					
*61.117			8			3			1			3					
62.239			43			1			4			2					
65.477			23			0			2			4					
*65.477			23			2			0			4					
65.784			9			2			3			3					
66.888			16			2			4			2					
*66.888			16			4			2			2					
66.997			21			1			2			4					
68.729			6			0			5			1					
*68.729			6			4			3			1					
70.231			1			1			5			1					
*70.231			1			5			1			1					
71.462			36			2			2			4					
72.932			13			3			0			4					
74.245			49			3			4			2					
*74.245			49			5			0			2					
77.082			8			4			4			0					
77.683			1			0			1			5					
78.666			29			3			2			4					
79.103			2			1			1			5					
79.980			17			5			2			2					
81.674			3			3			5			1					
*81.674			3			5			3			1					
82.697			21			0			6			0					
82.768			21			6			0			0					
82.871			14			0			4			4					
*82.871			14			4			0			4					
83.145			10			0			5			3					
*83.145			10			4			3			3					
83.327			4			2			1			5					
84.271			8			1			4			4					
84.592			4			1			5			3					
*84.592			4			5			1			3					
85.921			1			6			1			1					
88.281			21			2			6			0					
*88.281			21			6			2			0					
88.478			34			2			4			4					
*88.478			34			4			2			4					
88.725			17			2			5			3					
89.705			1			0			6			2					
*89.705			1			6			0			2					
Lattice : Base-centered orthorhombic			Mol. weight = 136.14														
S.G. : Amma (63)			Volume [CD] = 305.09														
a = 6.99100		Z = 4	Dx = 2.964														
b = 6.99600																	
c = 6.23800																	
a/b = 0.99929			l/lcor = 1.75														
c/b = 0.89165																	
ICSD collection code: 015876																	
Remarks from ICSD/CSD: REM M PDF 37-1496																	
Temperature factor: ITF																	
Data collection flag: Ambient.																	
Cheng, G.C.H., Zussman, J., Acta Crystallogr., volume 16, page 767 (1963)																	
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)																	
Radiation : CuKa1			Filter : Not specified														
Lambda : 1.54060			d-sp : Calculated spacings														
SS/FOM : F30=133(0.0056,40)																	

Pattern : 00-031-0965		Radiation = 1.540600		Quality : High			
KAISiO ₄		2th		i	h	k	l
Potassium Aluminum Silicate		14.251		20	1	1	1
		19.468		13	2	2	0
		19.891		15	3	1	1
		20.920		70	0	0	2
		25.879		30	4	2	0
		27.893		80	1	3	1
		28.019		80	5	1	1
		28.728		100	2	2	2
		31.227		20	3	3	1
		33.115		20	1	1	3
		33.524		15	4	2	2
		33.969		35	0	4	0
		34.129		50	6	2	0
		35.394		10	2	4	0
		37.217		9	7	1	1
		40.378		15	6	2	2
		41.207		5	1	3	3
		41.464		7	2	4	2
		42.570		75	0	0	4
		43.385		18	8	2	0
		43.671		15	3	3	3
		44.508		10	1	5	1
		45.595		5	6	4	0
		46.789		3	3	5	1
		47.202		8	6	2	3
		48.240		7	5	3	3
		48.624		12	8	2	2
		50.494		3	4	2	4
		51.211		3	5	5	1
		53.002		3	2	6	0
		54.421		7	1	5	3
		54.621		10	8	2	3
		55.645		3	6	2	4
		56.010		5	4	6	0
		56.381		4	11	1	0
		56.449		4	3	5	3
		57.923		4	10	2	2
		58.613		3			
		60.485		7	4	6	2
Lattice : Base-centered orthorhombic		Mol. weight = 158.16					
S.G. : Ccmm (63)		Volume [CD] = 1625.93					
a = 18.15100		Dx = 0.162					
b = 10.55100							
c = 8.49000							
a/b = 1.72031							
c/b = 0.80466							
Sample preparation: Made by heating Rb Al Si O4 with K N O3 at 450 C for 16 hours followed by leaching with warm water to remove excess K N O3, followed by heating at 240 C.							
Additional pattern: To replace 12-134 and 18-987.							
Additional diffraction line(s): Plus 6 reflections to 1.4824.							
Data collection flag: Ambient.							
Minor, D. et al., Mater. Res. Bull., volume 13, page 575 (1978)							
Radiation : CuKa		Filter : Not specified					
Lambda : 1.54180		d-sp : Not given					
SS/FOM : F30= 25(0.0113,106)							

Pattern : 01-083-1520			Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
Ca _{2.25} (Si ₃ O _{7.5} (OH) _{1.5})(H ₂ O)			2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Calcium Hydroxide Hydrate Silicate Tobermorite			7.756	999	0	0	2	*75.343	3	0	1	
			15.548	33	0	0	4	75.735	9	4	1	5
			16.325	102	1	0	1	*75.735	9	2	1	15
			19.715	3	1	0	3	76.025	5	3	1	12
			23.413	13	0	0	6	76.823	2	1	2	13
			24.378	12	0	1	1	77.535	1	0	3	1
			25.205	71	1	0	5	78.215	3	0	2	14
			26.805	23	0	1	3	78.571	10	3	2	7
			28.944	198	1	1	0	*78.571	10	0	3	3
			30.009	148	1	1	2	79.624	1	1	3	0
			31.135	9	0	1	5	80.156	4	2	2	12
			31.392	32	0	0	8	*80.156	4	1	3	2
			31.799	110	1	0	7	80.632	2	4	0	10
			32.019	51	2	0	0	81.772	4	1	3	4
			32.994	20	2	0	2	*81.772	4	3	0	15
			*32.994	20	1	1	4	82.164	1	1	0	
			35.779	30	2	0	4	82.294	1	1	1	
			36.769	34	0	1	7	82.821	3	3	2	9
			37.556	3	1	1	6	82.960	3	3	1	14
Lattice : Body-centered orthorhombic S.G. : Imm2 (44) a = 5.58600 b = 3.69600 c = 22.77900 a/b = 1.51136 c/b = 6.16315 Z = 2 Mol. weight = 337.96 Volume [CD] = 470.29 Dx = 2.387 Dm = 2.430 I/Cor = 2.95			39.039	35	1	0	9	83.145	4	4	1	9
			39.530	33	0	0	10	83.911	2	2	0	
			40.045	1	2	0	6	*83.911	2	0	3	7
			40.649	3	2	1	1	84.259	4	2	1	
			42.233	32	2	1	3	*84.259	4	1	2	15
			43.221	21	1	1	8	84.980	1	0	1	
			43.292	26	0	1	9	85.114	1	0	0	
			45.265	62	2	1	5	86.346	1	2	3	1
			46.746	1	1	0	11	86.436	1	4	0	12
			47.882	1	0	0	12	87.013	1	2	2	14
			49.269	45	0	2	0	87.396	5	2	3	3
			49.539	53	2	1	7	87.479	5	4	2	0
			49.730	34	1	1	10	88.003	5	4	2	2
			49.957	14	0	2	2	*88.003	5	1	3	8
			50.477	2	3	0	3	89.494	3	2	3	5
			*50.477	2	0	1	11					
			51.745	2	2	0	10					
			51.982	1	0	2	4					
			52.252	1	1	2	1					
			53.092	9	3	0	5					
ICSD collection code: 100405 Remarks from ICSD/CSD: ATOM H 1 +1 7.00 Atoms not located in unit cell. Remarks from ICSD/CSD: REM C THE AUTHOR CALCULATED AND REFINED THE STRUCTURE FOR TH Remarks from ICSD/CSD: REM SUBCELL WITH A= A/2 , B= B/2 , C= C. Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable. Temperature factor: ITF Sample source or locality: Specimen from Zeilberg, Maroldsweisach, Germany. Data collection flag: Ambient.			53.566	2	1	2	3					
			54.848	35	2	1	9					
			*54.848	35	1	0	13					
			55.191	28	3	1	0					
			*55.191	28	0	2	6					
			55.827	4	3	1	2					
			56.131	5	1	2	5					
			56.514	5	0	0	14					
			56.931	25	1	1	12					
			*56.931	25	3	0	7					
			57.707	1	3	1	4					
			58.223	1	0	1	13					
			58.766	2	2	0	12					
			59.593	7	0	2	8					
			59.841	19	1	2	7					
			59.975	12	2	2	0					
			60.578	5	2	2	2					
			60.758	3	3	1	6					
			61.036	1	2	1	11					
			61.806	5	3	0	9					
			62.368	1	2	2	4					
			63.425	3	1	0	15					
			64.582	10	1	2	9					
			64.733	7	1	1	14					
			64.925	9	3	1	8					
			*64.925	9	0	2	10					
			65.289	1	2	2	6					
			65.511	1	0	0						
			66.513	4	2	0	14					
			*66.513	4	0	1	15					
			66.953	11	4	0	0					
			67.521	7	4	0	2					
			68.007	15	2	1	13					
			69.267	1	4	0	4					
			*69.267	1	2	2	8					
			69.993	2	3	1	10					
			71.145	1	0	2	12					
			71.992	2	4	0	6					
			*71.992	2	3	2	1					
			72.482	2	1	0						
			73.166	8	3	2	3					
			*73.166	8	1	1						
			74.264	2	2	2	10					
			*74.264	2	3	0	13					
			74.788	6	2	0						
			74.990	3	0	0						
			75.343	3	3	2	5					
Radiation : CuKa1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0008,33)			Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings									

Pattern : 00-011-0655			Radiation = 1.540600			Quality : High											
K ₂ CO ₃ ·1.5H ₂ O			2th			i	h	k	l								
Potassium Carbonate Hydrate			10.754	3	1	1	0										
			12.782	30	0	2	0										
			14.046	3	0	1	1										
			17.306	1	2	0	0										
			23.022	5	0	3	1										
			25.727	20	0	4	0										
			26.587	7	-1	1	2										
			26.914	20	3	1	0										
			28.127	3	-2	3	1										
			28.309	3	0	2	2										
			29.160	1	-2	0	2										
			29.655	30	-1	4	1										
			29.757	30	2	3	1										
			30.742	20	-3	2	1										
			31.216	5	2	4	0										
			32.137	85	2	0	2										
			32.328	75	-1	3	2										
			32.631	100	-3	3	0										
			32.927	3	3	2	1										
33.575	3	1	5	0													
33.771	1	1	3	2													
34.827	3	0	5	1													
35.165	15	-3	1	2													
36.297	3	0	4	2													
38.286	3	-3	4	1													
38.507	15	-2	5	1													
38.662	25	0	1	3													
39.064	11	0	6	0													
39.170	11	4	1	1													
39.295	3	-2	4	2													
39.728	15	2	5	1													
39.875	15	-3	3	2													
40.115	7	3	4	1													
40.453	15	-1	2	3													
41.325	40	-4	0	2													
41.644	15	2	4	2													
41.867	3	-1	6	1													
42.215	1	1	2	3													
42.444	5	1	6	1													
43.016	3	0	3	3													
43.429	1	-4	2	2													
43.495	7	4	3	1													
44.301	3	-3	0	3													
44.693	3	5	1	0													
45.092	7	-2	3	3													
45.790	1	4	0	2													
46.309	5	-3	2	3													
46.789	1	1	7	0													
47.755	5	4	2	2													
48.050	1	-3	5	2													
48.240	5	1	4	3													
48.624	11	-5	3	0													
49.326	11	-4	4	2													
Lattice : Monoclinic S.G. : Im (8) a = 10.29000 b = 13.82000 c = 7.12000 a/b = 0.74457 c/b = 0.51520			Mol. weight = 165.23 Volume [CD] = 1007.12 Dx = 2.179 Dm = 2.110			beta = 95.92 Z = 8											
Data collection flag: Ambient.																	
de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., ICDD Grant-in-Aid CAS Number: 6381-79-9																	
Radiation : CuKa1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F30= 44(0.0138,50)			Filter : Not specified d-sp : Guinier														

Pattern : 00-026-0921		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted				
K _{0.8} Na _{0.2} Cl		2th		i	h	k	l	
Potassium Sodium Chloride Sylvite, sodian, syn		28.957		100	2	0	0	
		41.404		53	2	2	0	
		51.316		14	2	2	2	
		59.983		5	4	0	0	
		67.973		12	4	2	0	
		75.515		7	4	2	2	
		89.997		2	4	4	0	
		97.177		4	6	0	0	
		104.456		2	6	2	0	
		112.027		2	6	2	2	
		128.674		2	6	4	0	
		138.548		3	6	4	2	
		Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 71.33				
		S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 234.08				
a = 6.16290		Dx = 2.024						
Z = 4								
Unit cell: Structure: KCl, Swanson, Tatge, Nat'l. Bur. Std. U.S. Circ. 539, I 65 (1953); NaCl, Swanson, Fuyat, Nat'l Bur. Std Std. U.S. Circ. 539, II 41 (1953) Phase Diagram: Scheil, Stadelmaier, Z. Metallk., 43 227 (1952). Deleted and rejected by: Deleted by 41-1476; cell within 1%; Bayliss 6/90. Data collection flag: Ambient.								
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 12, page 63 (1974)								
Radiation : CuKa1		Filter : Not specified						
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings						
SS/FOM : F12= 79(0.0076,20)								

Pattern : 00-025-1319			Radiation = 1.540600			Quality : Indexed		
NaCaHSiO ₄			2 θ	i	h	k	l	
Sodium Calcium Hydrogen Silicate			18.089	3	-1	0	1	
			18.392	8	1	0	0	
			19.196	3	0	0	1	
			22.150	5	-1	1	1	
			22.263	12	-1	1	0	
			22.962	25	0	1	1	
			25.208	4	0	2	0	
			31.362	100	-1	2	0	
			32.778	45	-1	0	2	
			33.153	25	1	0	1	
			33.797	6	-2	1	1	
			36.650	5	-2	0	2	
			37.121	3	2	0	0	
			38.958	12	0	0	2	
			39.312	2	2	1	0	
			40.606	9	-2	2	1	
			40.991	7	0	1	2	
			42.612	4	-1	3	1	
			43.038	3	0	3	1	
			45.068	15	-2	2	2	
Lattice : Monoclinic S.G. : P21/m (11) a = 5.72000 b = 7.06000 c = 5.48000 a/b = 0.81020 c/b = 0.77620			Mol. weight = 156.16 Volume [CD] = 186.64 Dx = 2.779 beta = 122.50 Z = 2					
General comments: A body-centered monoclinic cell with Z=4 is pseudo orthorhombic. Additional pattern: To replace 22-1363. Data collection flag: Ambient.			50.315	1	-3	1	2	
			50.674	2	-3	1	1	
			51.192	5	-1	3	2	
			51.502	2	1	3	1	
			51.753	14	0	4	0	
			53.278	2	-1	1	3	
			55.770	9	-3	2	1	
			56.291	5	-3	0	3	
			57.129	10	-2	2	3	
			57.835	12	-3	1	3	
			58.236	3	-1	2	3	
			58.765	4	3	1	0	
			61.708	3	-2	4	1	
			62.587	7	-1	4	2	
			62.823	7	1	4	1	
			65.186	4	-4	0	2	
			65.341	2	-2	4	0	
			65.965	2	-1	3	3	
			66.602	1	0	4	2	
			69.231	3	1	5	0	
			69.524	4	0	5	1	
			71.031	2	-4	2	2	
			71.590	1	-3	1	4	
			77.177	2	3	2	1	
			78.768	2	-1	2	4	
Gard et al., J. Appl. Chem. Biotechnol., volume 23, page 87 (1973)								
Radiation : Cu Lambda : 1.54056 SS/FOM : F30= 12(0.0450,55)			Filter : Not specified d-sp : Not given					

Pattern : 01-077-2082		Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
Na ₂ CO ₃		2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Sodium Carbonate		14.943	1	0	0	1	80.041	38	0	4	2
		19.747	29	1	1	0	80.378	65	3	1	4
		20.329	2	2	0	0	81.109	2	0	0	5
		22.786	29	-2	0	1	81.290	4	2	2	4
		23.594	56	-1	1	1	81.559	23	-2	4	2
		26.059	172	1	1	1	81.801	19	5	3	1
		27.646	219	2	0	1	82.667	1	5	1	3
		30.148	816	0	0	2	83.390	30	-6	0	4
		33.010	181	-2	0	2	83.877	15	-3	1	5
		34.203	476	0	2	0	84.450	6	7	1	1
		34.514	511	-1	1	2	84.817	22	-1	3	4
		35.252	999	3	1	0	85.120	15	-4	0	5
		35.914	38	-3	1	1	*85.120	15	3	3	3
		37.511	55	0	2	1	85.465	8	-7	1	3
		38.014	862	1	1	2	85.726	33	2	4	2
		39.976	455	2	0	2	86.259	2	4	0	4
		40.114	296	2	2	0	86.481	11	-4	4	1
		41.135	307	-4	0	1	86.979	8	-5	3	3
		41.495	503	-2	2	1	87.601	5	-8	0	1
		42.647	27	-3	1	2	87.821	46	-3	3	4
Lattice : Base-centered monoclinic S.G. : C2/m (12) a = 8.90400 b = 5.23900 c = 6.04200 a/b = 1.69956 c/b = 1.15327 beta = 101.35 Z = 4 Mol. weight = 105.99 Volume [CD] = 276.34 Dx = 2.548 I/lcor = 0.57		44.530	250	2	2	1	88.693	1	6	2	2
		45.922	3	0	0	3	88.963	1	1	3	4
		46.229	10	0	2	2	89.275	27	-8	0	2
		46.540	283	-4	0	2	89.780	3	0	4	3
		*46.540	283	-2	0	3	89.889	2	2	0	5
		47.086	69	4	0	1					
		48.270	561	-2	2	2					
		48.400	335	-1	1	3					
		51.160	35	3	1	2					
		53.466	95	1	3	0					
		53.604	263	-3	1	3					
		*53.604	263	2	2	2					
		54.697	143	4	2	0					
		55.214	12	-1	3	1					
		55.426	47	5	1	0					
		56.297	125	-4	0	3					
		56.465	84	1	3	1					
		57.090	69	4	0	2					
		58.498	110	0	2	3					
		*58.498	110	-5	1	2					
		59.010	123	-4	2	2					
		*59.010	123	-2	2	3					
		59.472	9	4	2	1					
		60.759	16	5	1	1					
		61.439	4	-1	3	2					
		61.919	81	3	3	0					
		62.038	70	-2	0	4					
		62.354	20	-3	3	1					
		62.683	116	-6	0	1					
		*62.683	116	0	0	4					
		63.771	59	1	3	2					
		63.933	54	6	0	0					
		64.136	27	-1	1	4					
		64.471	3	3	1	3					
		65.635	6	-6	0	2					
		65.807	23	3	3	1					
		66.033	19	2	2	3					
		66.509	6	-5	1	3					
		67.067	4	-3	3	2					
		67.423	92	-3	1	4					
		67.547	50	-4	2	3					
		68.261	1	4	2	2					
		68.655	1	1	1	4					
		69.250	3	-4	0	4					
		69.427	26	6	0	1					
		70.009	24	5	1	2					
		70.238	14	4	0	3					
		71.073	2	2	0	4					
		71.456	6	-1	3	3					
		72.048	78	0	4	0					
		73.383	36	-6	2	1					
		*73.383	36	0	2	4					
		74.546	103	6	2	0					
		74.702	59	1	3	3					
		75.661	4	-3	3	3					
		76.137	16	-6	2	2					
		76.531	2	-5	3	1					
		76.693	3	-2	4	1					
		77.106	2	-7	1	1					
		78.051	12	-5	1	4					
		78.711	1	6	0	2					
		78.828	1	2	4	1					
		*78.828	1	7	1	0					
		79.343	33	-7	1	2					
		79.552	22	-4	2	4					
		79.827	57	-5	3	2					
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=711(0.0012,35)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings									

Pattern : 00-031-0245			Radiation = 1.540600			Quality : Indexed		
β -Ca ₄ Al ₂ O ₆ Cl ₂ ·10H ₂ O			2 θ	i	h	k	l	
			11.378	100	0	0	2	
			22.884	50	0	0	4	
			23.631	30	1	1	2	
			26.260	5	-1	1	4	
			31.328	35	0	2	0	
			33.498	10	-1	2	2	
			34.646	4	0	0	6	
			35.729	5	-1	1	6	
			37.217	12	-4	0	4	
			39.080	55	-3	1	6	
			39.581	15	-2	2	4	
			41.305	12	-4	0	6	
			42.773	35	-2	0	8	
			45.607	7	-2	2	6	
			46.581	11	-1	1	8	
			47.290	6	-3	1	8	
			48.852	5	4	1	2	
			51.192	4	-2	1	9	
			53.953	19	-2	2	8	
			55.623	17	0	1	9	
			57.021	7	-3	3	4	
			60.912	7	-3	3	6	
			63.682	13	-5	1	10	
			65.217	8	0	4	0	
			66.624	9	6	1	1	
Calcium Aluminum Oxide Chloride Hydrate Hydrocalumite, syn								
Lattice : Monoclinic S.G. : P2 ₁ /c (14)		Mol. weight = 561.34 Volume [CD] = 873.77 Dx = 2.134						
a = 9.85300 b = 5.71530 c = 16.89800 a/b = 1.72397 c/b = 2.95663	beta = 113.33 Z = 2							
Sample preparation: Sample prepared by reaction of Al (OH) ₃ with Ca Cl ₂ (aqueous). Data collection flag: Ambient.								
Henslee, Poulsen, Cisar, Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA., Private Communication								
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F25= 4(0.0189,326)	Filter : Monochromator crystal d-sp : Not given							

Pattern : 00-041-1451			Radiation = 1.540600					Quality : High				
Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O												
Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate Ettringite, syn			2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
			9.091	100	1	0	0	85.762	1	7	1	9
			9.987	4	1	0	1	86.235	1	4	2	15
			12.283	1	1	0	2	88.592	2	7	1	10
			15.784	76	1	1	0	*88.592	2	4	4	12
			17.832	12	1	1	2	88.796	1	6	4	3
			18.243	6	2	0	0	90.569	1	8	1	6
			18.911	17	1	0	4	96.313	1	5	5	8
			20.050	1	2	0	2	*96.313	1	4	4	14
			22.111	3	2	0	3	96.937	1	8	2	5
			22.944	31	1	1	4	*96.937	1	7	3	
			24.212	4	2	1	0					
			24.724	7	2	0	4					
			25.614	23	2	1	2					
			27.284	5	2	1	3					
			27.507	21	3	0	0					
			28.766	1	3	0	2					
			29.645	4	1	1	6					
			31.867	6	2	2	0					
			32.268	25	3	0	4					
			32.977	1	2	2	2					
			33.204	7	3	1	0					
			33.459	1	0	0	8					
			34.277	16	3	1	2					
			35.023	29	2	1	6					
			35.568	2	3	1	3					
			36.116	2	2	2	4					
			36.963	1	4	0	0					
			37.185	1	1	1	8					
			37.458	6	3	0	6					
			38.371	2	2	0	8					
			40.416	8	3	2	0					
			40.875	22	2	2	6					
			41.325	5	3	2	2					
			41.969	13	3	1	6					
			42.444	2	3	2	3					
			42.591	5	4	1	0					
			43.473	2	4	1	2					
			43.962	3	3	2	4					
			44.786	1	3	1	7					
			45.306	1	1	1	10					
			46.011	2	4	1	4					
			46.687	11	5	0	0					
			47.755	1	4	0	7					
			48.652	1	3	3	0					
			49.212	3	2	1	10					
			49.440	5	3	3	2					
			49.786	3	4	2	1					
			50.375	4	4	2	2					
			51.161	1	0	0	12					
			*51.161	1	3	1	9					
			51.721	4	3	3	4					
			52.391	2	5	1	0					
			53.112	2	5	1	2					
			53.717	2	5	0	6					
			54.688	3	3	1	10					
			55.223	5	4	1	8					
			55.296	5	5	1	4					
			56.783	8	6	0	0					
			57.637	2	4	3	0					
			58.236	3	4	1	9					
			58.601	3	4	2	7					
			59.179	1	2	0	13					
			60.328	1	3	3	8					
			61.481	2	4	1	10					
			62.075	1	5	2	4					
			63.736	1	2	0	14					
			65.341	1	5	2	6					
			66.123	1	1	0	15					
			*66.123	1	2	1	14					
			67.417	1	5	3	0					
			69.173	1	4	4	4					
			70.238	1	6	0	9					
			71.779	1	5	0	12					
			72.224	2	6	2	4					
			73.330	1	2	0						
			74.065	2	4	2	12					
			*74.065	2	7	1	2					
			75.304	1	3	2	14					
			75.941	2	7	1	4					
			77.926	2	5	4	3					
			*77.926	2	6	3	0					
			78.459	1	6	1	10					
			80.353	1	6	3	4					
			81.926	1	4	2	14					
			*81.926	1	5	4	6					
			83.395	1	6	3	6					
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 1255.10										
S.G. : P31c (159)		Volume [CD] = 2335.62										
a = 11.22400		Dx = 1.785										
		Dm = 1.770										
c = 21.40800		Z = 2										
Sample preparation: Sample synthesized from CaO + Al2 (S O4)3 in solution at 18 C.												
Color: Colorless												
Additional pattern: To replace 2-59, 9-414, 13-350, 31-251 and 37-1476.												
Temperature of data collection: Pattern taken at 15 C.												
Optical data: A=1.464, B=1.458, Sign=-												
General comments: Preferred orientation enhances hk0 reflections.												
Data collection flag: Ambient.												
ξ, Y., China Building Materials Academy, Beijing, China., Private Communication (1989)												
CAS Number: 12252-15-2												
Radiation : CuKα1		Filter : Beta										
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer										
SS/FOM : F30=226(0.0025,53)												

Pattern : 01-086-0402			Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
Ca ₃ SiO ₅			2th	i	h	k	l	2th	i	h	k	l
Calcium Silicon Oxide Hatrurite, syn			10.606	7	0	0	1	63.451	85	-4	4	3
			14.892	97	-2	0	1	63.668	82	-8	0	1
			*14.892	97	1	1	0	*63.668	82	-3	3	5
			16.088	37	-1	1	1	63.871	33	3	3	3
			*16.088	37	2	0	0	63.998	9	6	0	2
			20.311	3	-2	0	2	65.135	7	-1	1	6
			*20.311	3	1	1	1	65.267	5	2	0	5
			21.303	18	0	0	2	65.891	4	-4	2	6
			22.913	77	-1	1	2	65.975	4	-1	3	5
			25.186	64	-3	1	1	66.217	5	5	1	3
			*25.186	64	-3	1	2	66.306	7	-8	0	5
			27.352	38	-3	1	2	66.454	14	-2	4	4
			*27.352	38	0	2	1	*66.454	14	4	4	1
			27.441	39	3	1	0	66.680	12	-8	2	3
			28.947	22	1	1	2	*66.680	12	-7	3	2
29.357	875	-2	2	1	66.983	3	-1	5	1			
29.414	851	-4	0	1	*66.983	3	-7	3	3			
30.043	219	-4	0	2	67.122	9	-8	2	2			
*30.043	219	2	2	0	*67.122	9	-2	2	6			
32.193	999	0	0	3	67.355	52	0	0	6			
*32.193	999	2	0	2	*67.355	52	4	0	4			
32.504	873	-2	2	2	68.074	23	-4	4	4			
32.632	699	4	0	0	68.371	17	8	0	0			
*32.632	699	-4	0	3	*68.371	17	1	5	1			
33.142	44	-3	1	1	68.497	9	-7	3	1			
*33.142	44	0	2	2	69.010	1	2	4	3			
33.292	44	3	1	1	69.404	7	-7	3	4			
34.259	374	-4	0	3	*69.404	7	-1	5	2			
34.355	769	2	2	1	69.593	8	-6	2	6			
38.652	148	-2	2	3	*69.593	8	-8	2	1			
38.828	103	-2	0	4	70.391	3	-3	5	1			
*38.828	103	4	0	1	*70.391	3	-6	4	2			
38.909	70	1	1	3	70.894	5	-4	0	7			
39.557	19	-1	3	1	71.125	10	2	2	5			
*39.557	19	-4	2	2	*71.125	10	2	2	5			
39.638	18	-5	1	1	71.503	11	-9	1	4			
41.153	143	-4	0	4	*71.503	11	-6	4	1			
41.298	311	0	2	3	72.182	7	-8	0	6			
*41.298	311	2	2	2	*72.182	7	1	5	2			
41.400	209	3	1	2	72.410	17	7	3	0			
41.538	146	-5	1	3	*72.410	17	4	4	2			
*41.538	146	1	3	1	73.149	8	-3	3	6			
41.646	145	4	2	0	*73.149	8	4	2	4			
42.344	11	-1	1	4	73.364	5	3	3	4			
42.460	8	2	0	3	73.505	4	-2	0	7			
*42.460	8	-2	0	3	*73.505	4	6	0	3			
42.978	23	-4	2	3	73.812	2	-7	3	5			
*42.978	23	-1	3	2	*73.812	2	-1	5	3			
43.144	19	5	1	0	74.115	2	8	2	0			
43.392	13	0	0	4	74.458	5	-3	5	3			
44.344	7	-3	3	1	*74.458	5	-9	1	5			
*44.344	7	-6	0	2	74.592	11	-4	4	5			
45.699	75	-3	3	2	*74.592	11	6	4	0			
*45.699	75	3	3	0	74.963	4	8	0	1			
45.829	75	-6	0	1	76.559	1	-4	2	7			
46.812	144	-2	2	4	76.661	2	-1	3	6			
*46.812	144	4	2	1	76.929	2	5	1	4			
47.019	84	4	0	2	77.309	1	-7	1	7			
48.847	1	-4	2	4	*77.309	1	2	4	4			
*48.847	1	-1	3	3	77.672	1	5	3	3			
49.079	1	5	1	1	77.812	3	-8	2	6			
49.643	59	-3	3	3	*77.812	3	-1	1	7			
*49.643	59	1	1	4	77.946	4	-1	5	3			
49.847	52	-4	0	5	*77.946	4	2	0	6			
*49.847	52	6	0	0	78.049	3	-5	5	2			
49.995	49	2	2	3	78.049	3	-5	5	2			
50.725	5	-3	1	5	78.144	4	7	3	1			
50.818	6	0	2	4	78.144	4	-10	0	3			
50.937	7	3	1	3	78.418	2	-5	5	1			
51.705	591	0	4	0	*78.418	2	-10	0	4			
*51.705	591	-6	2	2	78.684	1	-6	2	7			
52.890	3	0	4	1	79.064	12	-2	2	7			
*52.890	3	-6	2	3	*79.064	12	6	2	3			
52.993	2	-6	2	1	79.344	11	4	0	5			
53.353	5	-1	1	5	79.677	9	-5	5	3			
53.477	5	2	0	4	*79.677	9	6	4	1			
53.824	2	-5	1	5	79.864	21	-8	0	7			
53.958	2	1	3	3	*79.864	21	-10	0	2			
54.065	3	4	2	2	80.168	40	4	4	3			
*54.065	3	-5	3	2	*80.168	40	-1	5	4			
54.494	2	-7	1	3	80.691	3	0	0	7			
*54.494	2	-5	3	1	*80.691	3	-10	0	5			
55.045	6	0	0	5	80.775	3	5	0	5			
55.736	28	-6	0	5	81.700	5	-9	3	3			
*55.736	28	-3	3	4	82.887	34	-4	4	6			
55.921	57	3	3	2	*82.887	34	8	0	2			
56.031	34	-5	3	3	*83.331	19	-4	0	8			
*56.031	34	-2	4	2								
56.198	21	-7	1	1								
56.382	227	-2	2	5								
*56.382	227	-6	2	4								
56.487	143	0	4	2								
56.612	138	4	0	3								
*56.612	138	6	2	0								
57.197	3	-7	1	4								
57.326	2	5	3	0								
59.778	57	-4	0	6								
59.983	119	2	2	4								
60.557	39	-4	4	1								
*60.557	39	-8	0	3								
60.900	12	-4	4	2								
61.027	10	-8	0	2								
*61.027	10	-2	0	6								
61.197	8	1	1	5								
61.337	6	-3	1	6								
61.442	5	0	2	5								
61.571	6	3	1	4								
62.088	150	-7	1	5								
*62.088	150	-6	2	5								
62.179	164	0	4	3								
*62.179	164	2	4	2								
62.274	120	5	3	1								
62.366	236	6	2	1								
*62.366	236	-8	0	4								
62.788	18	1	3	4								
62.908	13	4	2	3								
Lattice : Monoclinic			Mol. weight = 228.32									
S.G. : Cm (8)			Volume [CD] = 721.28									
a = 12.23500			Dx = 3.154									
b = 7.07300			beta = 116.31									
c = 9.29800			Z = 6									
a/b = 1.72982			I/lcor = 0.93									
c/b = 1.31458												
ICSD collection code: 081100												
Temperature factor: ITF												
Data collection flag: Ambient.												
Mumme, W.G., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., volume 1995, page 145 (1995)												
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)												
Radiation : CuKa1			Filter : Not specified									
Lambda : 1.54060			d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30= 72(0.0085,49)												

Pattern : 01-070-2151						Radiation = 1.540600						Quality : Calculated					
<div>((Mg₄Al₂)(OH)₁₂CO₃(H₂O)₃)_{0.5}</div> <div>Magnesium Aluminum Hydroxide Carbonate</div>																	
<div>Lattice : Rhombohedral</div> <div>S.G. : R-3m (166)</div> <div>a = 3.05400</div> <div>c = 22.81000</div> <div>Z = 1</div>						<div>Mol. weight = 234.66</div> <div>Volume [CD] = 184.24</div> <div>Dx = 2.115</div> <div>Dm = 2.090</div> <div>I/lcor = 2.75</div>											
<div>ICSD collection code: 006296</div> <div>Remarks from ICSD/CSD: ATOM H 2 +1 2.99 Atoms not located in unit cell.</div> <div>Temperature factor: ATF</div> <div>Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.</div> <div>Sample source or locality: Specimen from Vezna, Western Moravia.</div> <div>Data collection flag: Ambient.</div>																	
<div>Allmann, R., Jepsen, H.P., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., volume 1969, page 544 (1969)</div> <div>Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)</div>																	
<div>Radiation : CuKα1</div> <div>Lambda : 1.54060</div> <div>SS/FOM : F30=1000(0.0001,31)</div>						<div>Filter : Not specified</div> <div>d-sp : Calculated spacings</div>											
						<div>2th i h k l</div> <div>11.629 999 0 0 3</div> <div>23.381 242 0 0 6</div> <div>34.099 8 1 0 1</div> <div>34.792 179 0 1 2</div> <div>35.388 15 0 0 9</div> <div>37.452 1 1 0 4</div> <div>39.346 185 0 1 5</div> <div>44.062 1 1 0 7</div> <div>46.814 187 0 1 8</div> <div>47.813 4 0 0 12</div> <div>52.968 44 1 0 10</div> <div>56.333 29 0 1 11</div> <div>60.590 56 1 1 0</div> <div>61.931 59 1 1 3</div> <div>63.584 24 1 0 13</div> <div>65.861 16 1 1 6</div> <div>67.462 9 0 1 14</div> <div>71.390 1 0 2 1</div> <div>71.803 7 2 0 2</div> <div>72.163 1 1 1 9</div> <div>73.447 1 0 2 4</div> <div>74.670 16 2 0 5</div> <div>74.871 12 0 0</div> <div>75.732 20 1 0</div> <div>77.898 1 0 2 7</div> <div>79.896 13 2 0 8</div> <div>80.143 7 0 1</div> <div>80.642 1 1 1 12</div> <div>84.645 4 0 2 10</div> <div>87.397 6 2 0 11</div> <div>89.601 4 1 0</div>											

Pattern : 00-038-1429			Radiation = 1.540600					Quality : High				
Ca ₃ Al ₂ O ₆												
Calcium Aluminum Oxide <i>Also called:</i> tricalcium aluminate												
Lattice : Cubic		Mol. weight = 270.20										
S.G. : Pa3 (205)		Volume [CD] = 3555.73										
a = 15.26310		Dx = 3.028										
Z = 24												
Temperature of data collection: The approximate temperature of data collection was 25 C.												
Sample preparation: The sample was made by heating a 3:1 molar mixture of Ca C O3 and γ-Al2 O3 at 700 C for 5 hours and at 1300 C for 4 days with several intermediate grindings.												
Color: Colorless												
Structure: The structure of Ca3 Al2 O6 was studied by Ordway (1). It is isostructural with Sr3 Al2 O6.												
Additional pattern: To replace 8-5 (2) and 32-149 (3). Reference to other earlier patterns will be found in reference 2.												
Polymorphism: There are monoclinic and orthorhombic forms of Ca3 Al2 O6 stabilized by small percentages of Na2 O (3).												
General comments: Accurate methods were employed to resolve inconsistencies between previously reported patterns.												
Data collection flag: Ambient.												
Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA)., ICDD Grant-in-Aid (1987)												
CAS Number: 12042-78-3												
Radiation : CuKa1		Filter : Monochromator crystal										
Lambda : 1.54060		d-sp : Diffractometer										
SS/FOM : F30=121(0.0065,38)		Internal standard : Si FP										

Pattern : 01-078-1219			Radiation = 1.540600					Quality : Calculated				
Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl(H ₂ O) ₂												
Calcium Aluminum Chloride Hydroxide Hydrate												

Pattern : 00-029-0369			Radiation = 1.540600			Quality : Indexed								
Ca ₂ SiO ₄			2th			i	h	k	l					
Calcium Silicate			15.985	2	1	0	3							
			18.354	4	1	1	0							
			18.705	2	2	0	0							
			22.549	6	1	1	3							
			22.783	6	2	0	3							
			24.921	2	2	1	1							
			26.033	12	0	0	6							
			27.681	6	1	0	6							
			27.858	18	2	1	3							
			28.871	2	2	0	5							
			30.613	25	0	1	6							
			31.171	14	3	0	3							
			31.972	70	1	0	7							
			32.078	100	1	1	6							
			32.256	18	2	0	6							
			32.533	85	3	1	0							
Lattice : Orthorhombic S.G. : (0) a = 9.47600 b = 5.59200 c = 20.50000 a/b = 1.69456 c/b = 3.66595			33.166	4	0	2	2							
			33.692	2	1	2	1							
			35.151	2	3	1	3							
			35.966	2	1	2	3							
			36.131	2	2	1	6							
			37.377	12	2	2	0							
General comments: Refinement gives a=9.476, b=5.593, c=20.522, V=1088, A=1.694, C=3.669. Additional pattern: To replace 23-1043. Data collection flag: Ambient.			38.784	20	3	0	6							
Regourd et al., Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, page 44 (1968)														
Radiation :			Filter : Not specified											
SS/FOM : F23= 11(0.0280,76)			d-sp : Not given											

ANEXO 2. CURVAS DEL ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LAS PROBETAS DE PASTA DE CEMENTO.

File: F:\Pastas 90d CCBF7\jose3Q600II.001
Operator: Carolina
Run Date: 31-Mar-2015 08:21
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

DSC-TGA

Sample: CCBF7-20-90d
Size: 57.9240 mg
Method: DSC Heatflow
Comment: Muestra de Jose Antonio, 100ml/ min Nitrógeno

Universal V4.5A TA Instruments

File: F:\...Pastas 90d CCBF7\Jose5Q600II.001
Operator: Carolina
Run Date: 31-Mar-2015 13:00
Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

DSC-TGA

Sample: CCBF7-TH20 90d
Size: 56.7650 mg
Method: DSC Heatflow
Comment: Muestra de Jose Antonio, 100ml/ min Nitrógeno

Universal V4.5A TA Instruments

ANEXO 3. RESISTENCIAS A FLEXOTRACCIÓN DE LAS PASTAS PARA LA EVALUACIÓN DE IKS.

ANEXO 4. TABLA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES DE LA FAP DE LAS PASTAS DE CEMENTO.

Metales alcalinos y alcalinoterreos

	2 días			28 días			90 días		
	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20
Na	1173.27	1649.10	1628.36	1080.47	1502.58	1664.26	1782.58	1717.94	2012.06
K	10016.10	14815.30	15980.30	7482.33	9494.42	9076.05	15163.60	9829.83	10255.90
Mg	0.007	0.004	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.006	0.006	0.034	< 0.001
Ca	32.84	5.94	1.01	91.66	14.70	113.24	106.36	7.66	119.59
Sr	5.209	2.827	1.474	6.357	4.337	7.119	6.938	2.741	8.516
Ba	0.642	0.333	0.174	0.965	0.488	1.232	1.224	0.296	1.408

Metales y No metales

	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20
Al	0.872	1.309	0.903	0.132	0.898	0.966	0.773	0.763	0.856
S	52.824	88.646	81.725	65.613	69.153	46.84	38.878	37.781	32.628

Metaloides

	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20
B	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	< 0.007	0.987	< 0.007
Si	2.904	3.194	2.797	3.659	2.100	2.094	1.580	1.336	1.357

Metales en Transición

	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20
Cr	0.269	0.645	0.799	0.329	0.325	0.155	0.168	0.069	0.040
Mn	0.002	0.001	0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Fe	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Cu	0.843	0.881	0.834	0.961	0.415	0.297	1.984	1.023	2.375
Zn	3.320	6.425	2.320	2.756	1.180	0.842	4.432	3.507	5.236

Halógenos

	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20	CB-0	CB-10	CB-20
Cl	46.987	914.817	2372.156	< 0.01	256.389	589.381	< 0.01	396.047	408.814

ANEXO 5. CURVAS DE DESPLAZAMIENTO EN RELACIÓN A LA FUERZA DE TRACCIÓN DEL ENSAYO DE ADHERENCIA AL ACERO.

ANEXO 6. TABLA DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES DE LA LIXIVIACIÓN DE LAS PASTAS DE CEMENTO.

Ensayo de Lixiviación en Medio Básico (UNE-EN 12457-2)

Metales alcalinos y alcalinoterreos											
	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Na	836.477	692.348	679.445	680.297	425.483	514.458	543.191	616.478	986.045	2263.230	1823.640
K	1522.770	128.103	159.182	136.914	20.914	113.450	170.385	206.014	20.213	268.430	243.888
Mg	0.014	0.016	0.018	0.007	0.036	0.022	<0.0006	<0.0006	0.416	<0.0006	<0.0006
Ca	381.999	668.750	572.230	618.963	328.316	502.111	357.310	379.375	365.953	82.333	15.554
Sr	13.080	15.856	16.781	15.410	14.142	10.251	7.691	8.481	11.600	2.857	0.635
Ba	2.290	4.237	4.179	4.235	5.497	2.904	2.456	2.853	3.770	0.494	<0.0005
Metales y No metales											
	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Al	0.229	0.302	0.304	0.384	0.040	0.263	0.400	0.277	0.577	2.274	21.482
S	0.074	3.858	3.539	2.895	3.592	6.021	2.905	2.702	3.144	5.342	13.277
Metaloides											
	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
B	0.041	<0.0099	<0.0099	<0.0099	<0.0099	0.131	0.050	<0.0099	<0.0099	0.158	0.074
Si	18.603	0.256	0.310	0.311	1.176	0.252	0.274	0.301	0.205	1.171	3.182
Metales en Transición											
	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Cr	0.104	0.025	0.023	0.017	0.014	0.015	0.033	0.013	0.010	0.041	0.046
Mn	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	0.019	0.002	<0.001	0.007	0.003
Fe	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	0.004	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034
Cu	0.013	<0.0103	<0.0103	<0.0103	<0.0103	<0.0103	0.018	<0.0103	<0.0103	<0.0103	<0.0103
Zn	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	0.014	0.027	0.006	<0.008	0.007	0.005
Cd	0.004	<0.0026	<0.0026	<0.0026	<0.0026	0.005	0.019	<0.0026	<0.0026	0.006	0.004
Halógenos											
	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Cl	1573.132	18.963	61.821	84.030	128.753	130.773	152.380	158.411	197.899	249.856	235.754

Ensayo de Lixiviación en Medio Neutro (UNE-EN 12457-2)

Metales alcalinos y alcalinoterreos

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Na	166.940	32.966	35.089	35.109	60.636	118.547	41.975	47.242	48.963	40.030	25.939
K	1492.800	87.683	109.761	73.232	140.688	460.512	142.785	173.646	138.004	66.887	54.292
Mg	0.028	0.026	0.025	0.032	0.008	0.024	<0.0006	<0.0006	0.019	0.099	0.057
Ca	723.917	1117.490	1021.850	1000.640	603.804	740.464	694.620	583.908	699.498	321.642	167.400
Sr	14.884	20.053	20.062	18.675	10.282	12.339	10.080	10.083	7.933	5.497	2.993
Ba	1.670	6.249	5.998	6.058	2.624	3.856	3.830	3.799	3.215	1.677	0.585

Metales y No metales

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Al	0.090	0.309	0.242	0.265	0.097	0.144	0.144	0.252	0.134	1.420	8.381
S	33.626	2.530	1.994	2.242	2.809	7.613	2.313	2.224	2.128	3.082	4.159

Metaloides

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
B	0.091	<0.0099	<0.0099	<0.0099	<0.0099	0.11	0.15	<0.0099	<0.0099	0.33	0.16
Si	0.438	2.638	2.412	1.641	0.155	0.220	0.223	0.297	0.184	0.632	1.268

Metales en Transición

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Cr	0.076	0.015	0.014	0.010	0.010	0.019	0.027	0.012	0.038	0.141	0.106
Mn	0.008	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.010	0.019	0.004	<0.001	0.116	0.075
Fe	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	0.007	0.004	<0.0034	<0.0034	0.056	0.006
Cu	0.015	<0.0103	<0.0103	<0.0103	<0.0103	<0.0103	0.023	<0.0103	<0.0103	0.111	0.073
Zn	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	0.014	0.027	0.007	<0.008	0.118	0.078
Cd	0.008	<0.0026	<0.0026	<0.0026	<0.0026	0.007	0.019	0.004	<0.0026	0.117	0.078

Halógenos

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Cl	1563.932	16.923	48.180	81.050	140.317	127.998	132.778	185.037	201.624	242.584	248.881

Ensayo de Lixiviación en Medio Ácido (UNE-EN 12457-2)

Metales alcalinos y alcalinoterreos

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Na	169.395	33.277	48.908	45.708	65.466	52.5060	52.3480	38.5320	43.495	27.707	19.018
K	1534.370	112.684	153.727	115.030	162.620	182.791	153.664	95.996	140.117	35.760	23.068
Mg	0.022	0.115	0.211	0.218	0.008	0.129	<LD	1.205	0.007	2.141	11.105
Ca	743.284	4569.250	4745.860	4627.760	3684.670	3652.550	3798.810	3485.210	3277.180	3723.300	3721.330
Sr	14.999	24.810	26.816	22.977	8.062	16.967	15.956	9.707	6.907	13.561	12.251
Ba	1.742	10.458	11.134	10.062	1.646	7.210	7.396	2.095	2.352	2.260	1.082

Metales y No metales

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Al	0.078	0.126	0.105	0.114	0.119	0.175	0.079	1.162	0.227	1.817	0.335
S	34.088	4.042	3.161	3.211	2.680	25.210	3.149	21.479	2.311	58.803	184.354

Metaloides

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
B	0.078	<0.0099	<0.0099	<0.0099	<0.0099	0.311	<0.0099	<0.0099	<0.0099	<0.0099	0.519
Si	0.447	0.685	0.326	0.311	0.476	0.233	0.281	3.660	1.467	2.770	2.310

Metales en Transición

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Cr	0.107	0.060	0.044	0.032	0.021	0.071	0.039	0.065	0.038	0.129	0.128
Mn	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.070	0.009	0.004	<0.001	0.019	0.017
Fe	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	0.038	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034	<0.0034
Cu	<0.0103	<0.0103	<0.0103	<0.0103	<0.0103	0.051	0.014	<0.0103	<0.0103	0.020	0.016
Zn	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	0.053	0.013	<0.008	<0.008	0.014	<0.008
Cd	0.003	<0.0026	<0.0026	<0.0026	<0.0026	0.048	0.009	0.005	<0.0026	0.020	0.018

Halógenos

	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
Cl	7280.719	5168.840	5257.890	5214.320	6091.014	5507.607	6295.103	5946.173	6063.607	5831.144	6014.647

ANEXO 7. TABLA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PASTA DE CEMENTO DESPUES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.

Ensayo de Lixiviación en Medio Ácido (UNE-EN 12457-2): FRX de sólido

Peso, %	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
CaO	30.57	50.06	47.38	48.92	44.89	46.60	43.17	36.83	36.78	34.07	30.61
SiO ₂	25.30	14.39	15.14	15.49	17.04	18.65	20.51	24.60	21.82	24.22	27.54
Al ₂ O ₃	8.64	---	3.96	4.15	4.71	5.45	6.18	7.82	7.16	8.17	9.29
Fe ₂ O ₃	4.24	2.01	1.99	2.14	2.43	2.67	2.91	3.50	3.28	3.68	4.23
MgO	4.34	0.52	0.73	0.88	1.15	1.50	1.84	2.57	2.48	3.206	3.80
K ₂ O	3.67	0.06	0.21	0.33	0.57	0.73	0.90	1.16	1.21	1.555	2.04
SO ₃	2.91	2.87	2.87	2.71	2.84	3.00	3.01	3.12	2.81	2.548	1.74
P ₂ O ₅	1.41	0.04	0.09	0.17	0.25	0.35	0.46	0.70	0.72	0.95	1.26
MnO	1.08	0.03	0.10	0.16	0.25	0.35	0.45	0.60	0.66	0.791	0.96
Na ₂ O	0.76	---	---	0.06	0.09	0.12	0.15	0.21	0.20	0.282	0.35
TiO ₂	0.68	0.17	0.19	0.23	0.27	0.32	0.38	0.44	0.45	0.52	0.61
SrO	0.09	0.02	0.02	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.074	0.09
BaO	0.08	---	---	---	---	---	---	---	---	0.046	0.08
ZnO	0.07	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.05	0.056	0.07
Cr ₂ O ₃	0.03	---	---	0.02	0.02	---	---	0.02	---	---	---
Cl	2.21	1.18	1.18	0.18	1.65	1.46	1.61	1.18	1.32	0.925	0.78
LOI	14.80	24.90	26.10	24.50	23.80	18.70	18.30	17.10	21.00	18.8	16.50

Ensayo de Lixiviación en Medio Neutro (UNE-EN 12457-2): FRX de sólido

Peso, %	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
CaO	33.10	51.15	49.97	48.92	48.36	49.60	46.46	43.76	39.13	37.7	36.21
SiO ₂	23.03	14.04	14.71	15.49	16.13	17.69	19.45	20.63	21.89	21.32	23.87
Al ₂ O ₃	8.27	3.57	3.80	4.15	4.53	4.92	5.74	6.30	6.64	7.259	8.12
Fe ₂ O ₃	4.15	1.82	1.97	2.14	2.43	2.70	2.73	2.95	3.03	3.021	3.75
MgO	3.74	0.57	0.72	0.09	1.09	1.29	1.73	1.93	2.14	2.71	3.33
K ₂ O	3.61	0.06	0.20	0.33	0.55	0.70	0.82	0.99	1.21	1.323	1.69
SO ₃	2.58	2.71	2.66	2.71	2.50	2.72	2.83	2.61	2.46	2.601	2.62
P ₂ O ₅	1.21	0.03	0.10	0.17	0.23	0.32	0.45	0.51	0.64	0.812	1.01
MnO	1.03	0.03	0.09	0.16	0.24	0.35	0.42	0.52	0.59	0.687	0.86
Na ₂ O	0.71	---	---	0.06	0.11	0.13	0.14	0.17	0.23	0.255	0.33
TiO ₂	0.62	0.16	0.19	0.23	0.28	0.31	0.34	0.40	0.47	0.447	0.52
SrO	0.11	0.02	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.07	0.079	0.09
BaO	0.08	---	---	---	---	0.08	---	---	---	---	---
ZnO	0.07	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.051	0.06
Cr ₂ O ₃	0.03	---	---	0.02	---	0.02	---	---	0.02	---	---
Cl	0.33	0.02	0.10	0.18	0.23	0.29	0.34	0.39	0.40	0.398	0.28
LOI	15.20	25.80	25.40	24.50	23.20	18.90	18.40	18.70	21.00	21.3	17.20

Ensayo de Lixiviación en Medio Básico (UNE-EN 12457-2): FRX de sólido

Peso, %	CB	CB-0	CB-10	CB-20	CB-30	CB-40	CB-50	CB-60	CB-70	CB-80	CB-90
CaO	35.36	51.91	50.80	49.56	48.54	49.46	46.91	45.27	42.80	39.24	37.08
SiO ₂	22.94	13.80	14.66	15.65	16.78	18.14	19.26	19.57	18.69	21.27	22.70
Al ₂ O ₃	7.95	3.43	3.85	4.20	4.43	5.16	5.67	6.06	5.88	6.947	7.66
Fe ₂ O ₃	4.26	1.86	2.00	2.14	2.34	2.63	2.70	2.91	3.26	3.118	3.70
MgO	3.90	0.53	0.71	0.91	1.07	1.42	1.68	1.88	1.98	2.67	3.21
K ₂ O	3.59	0.06	0.19	0.33	0.51	0.67	0.77	0.90	1.10	1.299	1.67
SO ₃	2.86	2.66	2.67	2.71	2.68	2.83	2.85	2.72	2.56	2.663	2.48
P ₂ O ₅	1.33	0.03	0.09	0.16	0.23	0.34	0.45	0.52	0.64	0.793	1.00
MnO	1.09	0.03	0.09	0.16	0.24	0.34	0.42	0.52	0.67	0.716	0.88
Na ₂ O	0.76	0.07	0.07	0.12	0.15	0.20	0.19	0.23	0.23	0.353	0.47
TiO ₂	0.63	0.16	0.21	0.23	0.28	0.31	0.35	0.38	0.43	0.471	0.54
SrO	0.12	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.085	0.10
BaO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ZnO	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.054	0.06
Cr ₂ O ₃	---	---	---	---	0.02	---	---	---	0.02	---	---
Cl	0.35	0.02	0.10	0.16	0.22	0.29	0.31	0.38	0.37	0.358	0.25
LOI	14.70	25.30	24.50	23.60	22.40	18.10	18.30	18.50	21.20	19.9	18.20