



TESIS DOCTORAL

**EFFECTO DE LAS CENIZAS DE BIOMASA EN LA
FABRICACIÓN DE ECO-CEMENTOS BINARIOS:
CARACTERIZACIÓN Y PRESTACIONES
FÍSICO – MECÁNICOS Y DURABLE
PARA SU USO EN LA INGENIERÍA CIVIL**

José María Medina Martínez

Programa de Doctorado en Desarrollo Territorial Sostenible

Conformidad de los directores de la Tesis Doctoral

“La conformidad de los directores de la tesis consta en el original en papel de esta Tesis Doctoral”

César Medina Martínez
Profesor Titular de Universidad
Universidad de Extremadura
(UEX)

Moisés Frías Rojas
Investigador Científico
Instituto de Ciencias de la Construcción
Eduardo Torroja (IETcc – CSIC)

2019

*Dedicado a mi familia y muy especialmente
a mi mujer Roxana y a mi hijo José María*

Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano

Isaac Newton

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis doctoral ha sido realizada en la Universidad de Extremadura (UEx), en el Departamento de Construcción de la Escuela Politécnica de Cáceres, y en colaboración con el grupo de Reciclado de Materiales del departamento de Materiales del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC). Por ello, en primer lugar, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, al profesor titular de universidad D. César Medina Martínez de la UEx y al investigador científico D. Moisés Frías Rojas del IETcc (CSIC). Gracias por la confianza depositada y el gran esfuerzo llevado a cabo para que este proyecto saliera a la luz. Así mismo agradecer que me ofrecieran en todo momento su amplio conocimiento en el campo de los materiales de la construcción y brindarme siempre su apoyo científico, su vocación docente y su infinita paciencia.

Quiero hacer extensivo este agradecimiento a la Dra. Isabel Fuencisla Sáez del Bosque perteneciente a la Universidad de Extremadura y a la Dra. María Isabel Sánchez de Rojas del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, pues junto con los directores de tesis han sido pilares fundamentales en el desarrollo del presenta tesis, recibiendo de su parte grandes consejos y poniendo a mi disposición sus amplios conocimientos en el campo de la investigación y ayudarme a comprender todos los aspectos teórico-prácticos de las técnicas instrumentales que quedan recogidas en esta memoria así como la parte más dura de comprender relacionada con la Química del Cemento.

Sin embargo, no debo de olvidar que en este trabajo de investigación han sido muchas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido a su realización con diferentes aportaciones. A todos ellos quiero mostrar en estas líneas mi más sincero agradecimiento. Dentro del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, donde se ha realizado innumerables ensayos de laboratorio, quisiera mostrar mi agradecimiento de forma especial a los técnicos de laboratorio, D. Pascual Palancar y Dña. Maite Vázquez. Su inestimable colaboración, ha permitido que los trabajos cotidianos de laboratorio fueran agradables y fructíferos y han hecho en parte posible la ejecución de esta tesis.

El desarrollo de esta tesis también ha sido posible gracias a la financiación del proyecto de investigación nacional (BIA2016-76643-C3-1-R) concedido por el Ministerio de Economía y Competitividad y la ayuda al grupo de investigación MATERIA de la Universidad de Extremadura (GR 18122 y GR 15064) financiada por el Gobierno de Extremadura y los fondos FEDER.

Agradecer también, al Programa de Doctorado Desarrollo Territorial Sostenible de la Universidad de Extremadura, donde se encuentra adscrita la presente tesis, así como al Instituto de Investigación de Desarrollo Territorial Sostenible (INTERRA) y a la Unidad Asociada "SOSMAT" de la UEx-CSIC.

A la empresa, cuya identidad quiere mantenerse en el anonimato, por haberme facilitado los residuos utilizados durante la realización de esta tesis.

Por último, a quien dedico con especial cariño esta Tesis es a mi mujer Roxana y a mi hijo José María, a mis padres y hermanos, todos pilares fundamentales para mantener la perseverancia y el esfuerzo que ha requerido la realización de este trabajo de investigación.

Por último, reiterar mi agradecimiento a César e Isabel, vosotros sabéis que sin vuestros consejos y apoyo permanente no hubiese culminado esta etapa académica.

RESUMEN

El objetivo principal que se plantea en esta tesis es investigar los residuos de biomasa procedentes de diferentes plantas de producción de energía y calor de España en la fabricación y diseño de nuevos cementos más sostenibles con el medioambiente que presenten un menor contenido en clínker.

Para alcanzar este objetivo, se lleva a cabo un plan de trabajo basado en cuatro fases experimentales:

La *primera fase*, consiste en un análisis de la situación actual de la gestión de los residuos de biomasa procedentes de las plantas de producción de energía y posterior campaña de recogida inicial del residuo industrial procedentes de tres plantas, seguida de un proceso de pre-acondicionamiento de los mismos. Posteriormente, se determinan las propiedades físicas, químicas y microestructurales de los residuos de biomasa (ceniza de biomasa de cenicero) mediante la realización de los diferentes ensayos normalizados recogidos en la norma UNE EN 197-1. Los resultados obtenidos indican que las características de las cenizas cumplen con los requisitos químicos establecidos en la normativa vigente. Adicionalmente, indicar que el contenido de sílice reactiva, se encuentra por encima del valor exigido (>25%) para los materiales puzolánicos, presentando mayor contenido en sílice los de naturaleza 100% herbácea que aquellos que tiene mezcla de naturaleza herbácea y forestal.

En una *segunda fase*, se analiza el efecto de la temperatura en la actividad puzolánica de estas cenizas de cenicero, observándose que la activación térmica no provoca una mejora de la actividad puzolánica. Esta actividad, independientemente del tratamiento, es similar al mostrado por otras adiciones normalizadas empleadas en la industria cementera.

En la *tercera fase* se investigan las propiedades físicas, químicas, mecánicas y microestructurales de los eco-cementos binarios que incorporan parcialmente estos residuos, tanto en estado fresco como endurecido, tales como: puzolanidad, tiempo inicial y final de fraguado, densidad, demanda de agua, resistencia a compresión, resistencia a flexión, porosidad y morfología de los productos de hidratación. Los resultados obtenidos ponen de relieve, que los nuevos cementos cumplen con los requisitos físicos, químicos y mecánicos exigidos por la normativa vigente de cementos comunes, y presentan una resistencia mecánica superior al cemento convencional al cabo de 365 días. Respecto a su microestructura, se observa que la incorporación de estas cenizas de biomasa de cenicero conlleva un refinamiento del sistema poroso y no provoca cambios sustanciales en la morfología de los productos de hidratación (gel C-S-H, portlandita y etringita). Asimismo, la inclusión de estas nuevas adiciones genera geles C-S-H con una menor relación C/S y un aumento de la longitud de cadena de los mismos.

En la *cuarta fase* se abordan diferentes aspectos de durabilidad, tales como: absorción total de agua, absorción por capilaridad, resistividad eléctrica, expansión y retracción por secado, calor de hidratación y reactividad álcali - árido, así como el comportamiento energético de los mismos. Como resultado de esta última fase, se observa que las prestaciones durables de los mismos no se ven afectadas de manera

significativa por la incorporación de los residuos de biomasa. Respecto al comportamiento energético se registra que la utilización de estas cenizas de biomasa de cenicero permite un menor consumo energético para diseñar un cemento con una misma resistencia a compresión.

De los resultados finales de la presente investigación se concluye que cementos con menor contenido en clínker que incorporan un 10% y 20% de residuos de biomasa cumplen con los requisitos establecidos en la norma UNE EN 197-1 para cementos CEM II/A. Adicionalmente, los cementos con un 20% podrían ser catalogados como CEM IV/A clase resistente 42.5 R.

Finalmente, estos cementos podrían ser empleados para la fabricación de morteros u hormigones dentro del ámbito de la ingeniería civil.

ABSTRACT

This dissertation aimed primarily to explore the use of biomass waste from Spanish power and heat plants in the design and manufacture of new, more environmentally sustainable, lower clinker content cements.

The four-stage working plan designed to that end was as follows.

The *first stage* consisted in analysing the state-of-play of biomass-fired power plant waste management and conducting a campaign to gather and subsequently pre-condition the waste from three plants. The physical, chemical and microstructural properties of the waste (biomass bottom ash) were then determined by conducting the tests set out in Spanish and European standard UNE EN 197-1. The findings showed that the ash met the chemical requirements laid down in the existing legislation. The reactive silica content, in turn, was higher than the established minimum 25 % for pozzolanic materials, whilst the 100 % non-woody waste was observed to have a higher silica content than the mixed woody and non-woody refuse.

An analysis of the effect of temperature on pozzolanic activity performed in the *second stage* showed heating to induce no improvement in biomass bottom ash pozzolanicity. Irrespective of the type of treatment, ash pozzolanicity was found to be similar to that of the standardised additions used in the cement industry.

The *third stage* consisted in studying the fresh and hardened binders bearing this waste as partial replacement for binary eco-cement for their physical, chemical, mechanical and microstructural properties: pozzolanicity, initial and final setting times, density, water demand, compressive strength, flexural strength, porosity and hydration product morphology. The findings revealed that the new cements met the physical, chemical and mechanical requirements set out in the standards in place for ordinary portland cements and that their 365 day mechanical strength was higher than in conventional binders. The inclusion of the biomass bottom ash was observed to refine the pore system in the new cement microstructure but to occasion no substantial change in the hydration products (C-S-H gel, portlandite and ettringite). Moreover, the new additions generated C-S-H gels with a lower C/S ratio and a longer mean chain length than in OPC.

The *fourth stage* addressed durability characteristics such as total water absorption, capillarity, electrical resistivity, drying expansion and shrinkage, heat of hydration, alkali-aggregate reactivity and energy performance. Further to the findings of this last stage of the study, cement durability was not significantly affected by the inclusion of biomass waste. From the perspective of energy performance, the use of biomass bottom ash lowered the energy demand for a given compressive strength.

The primary conclusion drawn from these findings was that low clinker cements bearing either 10 % or 20 % biomass waste meet the requirements laid down in standard UNE EN 197-1 for CEM II/A-type

cements, whilst the materials bearing 20 % of the addition can also be classified as CEM IV/A, 42.5R strength class cements.

Consequently, these binders are apt for the manufacture of the mortars and concretes used in civil engineering structures.

I. Nomenclatura internacional empleada en la Química del Cemento

C: CaO – Óxido de calcio

K: K₂O – Óxido potásico

S: SiO₂ – Óxido de silicio

N: Na₂O – Óxido sódico

A: Al₂O₃ – Alúmina

s: SO₃ – Trióxido de azufre

F: Fe₂O₃ – Trióxido de hierro

M: MgO – Óxido de magnesio

H: H₂O – Agua

P: P₂O₅ – Pentóxido de fósforo

- C₃S: 3CaO·SiO₂ – Silicato tricálcico (Alita)
- C₂S: 2CaO·SiO₂ – Silicato bicálcico (Belita)
- C₃A: 3CaO·Al₂O₃ – Aluminato tricálcico
- C₄AF: 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ – Aluminato tetracálcico de hierro (Fase ferrito)
- C₆A \bar{S} ₃H₃₂: 6CaO·Al₂O₃·(SO₄)₃·H₂O – Etringita
- C₄AH₁₃: 4CaO·Al₂O₃·13H₂O – Aluminato tetracálcico hidratado
- C₂ASH₈: 2CaO·Al₂O₃·SO₄·8H₂O – Strätlingita

II. Otra nomenclatura aceptada en la Química del Cemento

- OPC: Cemento portland ordinario (generalmente suele hacer referencia un cemento portland tipo CEM I según la norma UNE EN 197-1)
- WPC: Cemento blanco
- CH: Ca(OH)₂ – Hidróxido cálcico o portlandita
- C-S-H: Silicato cálcico hidratado o gel C-S-H
- C-S-A-H: Silicoaluminato cálcico hidratado (silicato cálcico hidratado que incorpora aluminio en su composición manteniendo una estructura lineal como el C-S-H)
- MCL_{Si}: Longitud media de cadena de silicatos (corresponde con cada uno de los eslabones que son tetraedros de silicio del C-S-H)
- MK: Metacaolín

- GGBA: Escoria granulada de horno alto
- SF: Humo de sílice
- T: Tobermorita
- J: Jenita
- SCM: Materiales cementantes suplementarios
- AFt: Etringita
- AFm: Monosulfatoaluminato

III. Acrónimos de las técnicas instrumentales

- XRD: Difracción de rayos X
- XRF: Fluorescencia de rayos X
- FT-IR: Espectroscopia: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
- DTA: Análisis térmico Diferencial
- TGA: Análisis Termogravimétrico
- DTG: Termogravimetría derivada o derivatométrica
- SEM: Microscopía electrónica de barrido
- TEM: Microscopía electrónica de transmisión
- EDX: Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
- NMR: Resonancia magnética nuclear
- MIP: Microscopia por intrusión de mercurio
- BET: Método de Brunauer Emmet y -Teller

Ha sido empleada la nomenclatura anglosajona tanto en los acrónimos de las técnicas instrumentales como en la designación de las cifras numéricas y la designación del porcentaje en peso.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ABREVIATURAS	VII
ÍNDICE DE CONTENIDOS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XIV
ÍNDICE DE TABLAS	XIX
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. REVISIÓN HISTÓRICA DEL CEMENTO.....	3
1.2. CEMENTO PORTLAND: COMPOSICIÓN Y FABRICACIÓN	4
1.2.1. Definición y composición del cemento.....	4
1.2.2. Fabricación del cemento.....	5
1.2.2.1. Extracción, molienda y dosificación de las materias primas	5
1.2.2.2. Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización.....	7
1.2.2.3. Molienda y mezcla del clínker con el yeso y las adiciones.....	10
1.3. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO	10
1.3.1. Proceso de hidratación del cemento portland ordinario.....	10
1.3.2. Características generales del silicato cálcico hidratado (C-S-H) y del aluminosilicato cálcico hidratado (C-(A)-S-H).....	12
1.3.3. Proceso de hidratación del cemento con puzolanas.....	16
1.4. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA INDUSTRIA CEMENTERA Y CAMINO HACIA POLÍTICAS SOSTENIBLES CON CERO RESIDUOS.....	17
1.5. ESTADO DEL ARTE DE LAS ADICIONES EN EL DISEÑO DE CEMENTOS.....	26
1.5.1. Adiciones normalizadas y clasificación de los cementos comunes	26
1.5.2. Adiciones no normalizadas procedentes de diversos residuos industriales	34
1.5.2.1. Las arcillas como adiciones al cemento.....	35

1.5.2.2. Los residuos procedentes de la industria de la roca ornamental como adiciones al cemento.....	38
1.5.2.3. Los residuos cerámicos como adiciones al cemento	40
1.6. LOS RESIDUOS DE BIOMASA EN EL DISEÑO DE NUEVOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN	42
1.6.1. Definición y tipos de biomasa.....	42
1.6.2. Contexto de la biomasa en España y Europa.....	45
1.6.3. Utilización de la biomasa en la generación de energía eléctrica y térmica. Tipos de tecnología existentes	46
1.6.4. Clasificación y caracterización de los residuos de biomasa procedentes de las plantas de producción de energía eléctrica y térmica	50
1.6.4.1. Caracterización física de los residuos de biomasa: Tamaño de partícula y volumen generado	50
1.6.4.2. Caracterización química de los residuos de biomasa: Composición química y mineralógica	51
1.6.5. Aplicación de los residuos de biomasa procedentes de las plantas de producción de energía eléctrica y térmica	55
1.7. REFERENCIAS	63
2. OBJETIVOS	83
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	89
3.1. RECOGIDA Y PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES	89
3.2. DISEÑO DE NUEVOS CEMENTOS ECO-EFICIENTES y FABRICACIÓN DE MORTEROS Y PASTAS	90
3.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN	92
3.3.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)	92
3.3.2. Difracción de rayos X (XRD)	93
3.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	94
3.3.4. Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA)	94
3.3.5. Resonancia magnética nuclear de sólidos (NMR)	95
3.3.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDX)	99
3.3.7. Porosimetría por intrusión de mercurio (MIP)	100

3.3.8. Granulometría por difracción de rayo láser	101
3.3.9. Isotermas de adsorción-desorción de gases por el método BET	102
3.3.10. Calorimetría semi-adiabática – Ensayo de Langavant	103
3.4. ENSAYOS MECÁNICOS	104
3.4.1. Índice de actividad resistente (SAI)	105
3.5. ENSAYOS FÍSICOS	106
3.6. ENSAYOS DURABLES	106
3.7. MÉTODO DE DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA	106
3.7.1. Método de la determinación de la puzolanicidad – Ensayo de Frattini	106
3.7.2. Método químico acelerado – Disolución saturada de cal (DSC)	108
3.8. DETERMINACIÓN DE LA ECO-EFICIENCIA DE LOS MATERIALES	109
3.9. REFERENCIAS	111
4. CARACTERIZACION Y VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE BIOMASA COMO ADICIÓN EN EL DISEÑO DE ECO-CEMENTOS	119
4.1. RESUMEN	119
4.2. ESTADO DEL ARTE	119
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	122
4.3.1. Caracterización de los residuos de biomasa	122
4.3.2. Estudio de la actividad puzolánica de los residuos de biomasa con y sin activación térmica	127
4.3.3. Estudio de los productos de hidratación formados durante la reacción puzolánica de los residuos de biomasa	129
4.4. CONCLUSIONES	135
4.5. REFERENCIAS	137
5. DISEÑO Y PROPIEDADES DE MORTEROS BINARIOS ECO-RESPETUOSOS CON EL MEDIO AMBIENTE A PARTIR DE CENIZAS DE BIOMASA PROCEDENTES DE PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA	147
5.1. RESUMEN	147
5.2. ESTADO DEL ARTE	148

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	152
5.3.1. Requerimientos químicos y físicos de los nuevos cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente	152
5.3.2. Ensayo de puzolanicidad.....	154
5.3.3. Propiedades mecánicas de los nuevos morteros de cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente	155
5.3.3.1. Resistencia a compresión y flexotracción	155
5.3.3.2. Significancia de los factores con las prestaciones mecánicas	159
5.3.3.3. Índice de actividad resistente (SAI)	162
5.3.4. Porosidad total y distribución del diámetro de poro de los cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente	163
5.3.5. Microestructura	166
5.3.6. Eco-eficiencia de los materiales	170
5.4. CONCLUSIONES	171
5.5. REFERENCIAS	174
6. PROPIEDADES DURABLES DE LOS NUEVOS CEMENTOS BINARIOS BASADOS EN EL RECICLADO DE CENIZAS DE CENICERO DE BIOMASA PROCEDENTES DE LAS PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA	183
6.1. RESUMEN	183
6.2. ESTADO DEL ARTE	184
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	185
6.3.1. Prestaciones mecánicas	185
6.3.2. Porosidad total y distribución de tamaño de poro	187
6.3.3. Conductividad eléctrica	188
6.3.4. Retracción	190
6.3.5. Expansión	191
6.3.6. Absorción total de agua	192
6.3.7. Absorción capilar	193
6.3.8. Calor de hidratación	196

6.4.	CONCLUSIONES	200
6.5.	REFERENCIAS	201
7.	EFEECTO DE LA ADICIÓN DE CENIZAS DE CENICERO DE BIOMASA PROCEDENTES DE PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA EN LA ESTRUCTURA DEL GEL C-S-H FORMADO EN LA HIDRATACIÓN DE NUEVOS ECO-CEMENTOS	211
7.1.	RESUMEN	211
7.2.	ESTADO DEL ARTE	212
7.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	214
7.3.1.	Estudio de las BBA de partida y de los eco-cementos con BBA anhidros por ²⁹ Si MAS NMR	214
7.3.2.	Estudio de la hidratación de los nuevos eco-cementos con BBA por ²⁹ Si MAS NMR	217
7.3.3.	Estudio de la nanoestructura del C-S-H en base a los modelos de Richardson y Groves	222
7.3.4.	Estudio de hidratación de los nuevos eco-cementos con BBA por DTA / TGA / DTG	225
7.4.	CONCLUSIONES	227
7.5.	REFERENCIAS	229
8.	CONCLUSIONES GENERALES	239
9.	ANEXO I. Lista de publicaciones	245

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Proceso de fabricación del cemento. Basada y modificada de Ishak y Hashim (Ishak and Hashim 2015)	5
Figura 1.2 Resistencia a compresión desarrollada para pastas de C_3S , C_2S y C_4AF curadas a $20^{\circ}C$ y relación agua/sólido=0.4. Basada y modificada de (Hewlett 1998)	11
Figura 1.3 Representación esquemática de la estructura del C-S-H	13
Figura 1.4 Representación composicional de la estructura ideal de (a) 1.4 nm tobermorita y (b) jenita. Basada y modificada de (Hewlett 1998)	13
Figura 1.5 Variación de la relación Ca/Si con el recíproco de la longitud de la cadena para estructuras tipo 1.4nm tobermorita y jenita modificadas por omisión de tetraedros puente y con diferentes grados de protonación. Basada y modificada de (Richardson 1999; Taylor 1986)	14
Figura 1.6 Producción mundial de cemento (millones de toneladas) en 2016 (datos obtenidos de CEMBUREAU) (CEMBUREAU 2017b).....	17
Figura 1.7 Distribución de las emisiones de CO_2 en la fabricación de cemento	18
Figura 1.8 Líneas de actuación para implantar una economía de bajo carbono. Basada y modificada de (CEMBUREAU 2013)	20
Figura 1.9 (a) Porcentaje de energía obtenida del uso de combustibles alternativos (Basada y modificada de (CEMBUREAU 2017a)) y (b) Distribución del uso de combustibles fósiles por países (Datos obtenidos de (IECA 2016))	22
Figura 1.10 Tipos de combustibles fósiles utilizados en Europa en el año 2014. Basada y modificada de CEMBUREAU (CEMBUREAU 2016)	23
Figura 1.11 Evolución de la sustitución de clínker en la industria cementera española (toneladas) (San Juan 2016)	25
Figura 1.12 Los 27 productos de la familia de los cementos comunes. La composición se presenta en porcentaje en peso. Los valores dados en blanco corresponden con el máximo contenido de clínker y el mínimo contenido de escoria de horno alto, humo de sílice, puzolana natural o calcinada, ceniza volante silíceo o calcárea, esquisto calcinado y/o caliza. El contenido de componentes minoritarios varía de 0 a 5 wt% para todos los cementos, igual que se muestra para el CEM I.	31
Figura 1.13 Consumo de cemento por tipos en Europa	35
Figura 1.14 Ciclo de biomasa en el contexto de la neutralidad de carbono	43
Figura 1.15 (a) Consumo de energía primaria en España y (b) Consumo de energía primaria dentro del sector de la energía renovable en el 2016 (MINCOTUR 2017)	45

Figura 1.16 Producción de energía primaria y consumo interior bruto de biomasa sólida en el 2016 para la UE-28 (en Mtoe). (EurObserv'ER 2018)	46
Figura 1.17 Esquema de lecho fluidizado (a) burbujeante (Basada y modificada de Modolo et al. (Modolo et al. 2013)) y (b) circulante (fuente propia)	49
Figura 1.18 Conversión de biomasa en energía mediante la combustión de biomasa con la tecnología de parrilla inclinada. Equipo y cámara de combustión diseñado y adaptado a partir de Da Costa et al. (da Costa et al. 2018)	50
Figura 1.19 Apariencia externa de las cenizas de ciclones (a) y (c) y de los filtros (b) y (d) para las plantas A y B, respectivamente. Basada y modificada de Maeda et al. (Maeda et al. 2017)	51
Figura 1.20 Sistema de clasificación químico de la materia inorgánica de las cenizas de biomasa (basado en 87 variedades de biomasa y 38 combustibles fósiles sólidos). Basada y modificada de Vassilev et al. (Vassilev and Vassileva 2016). Asignación de las abreviaturas: <i>WWB: biomasa de madera; HAB: Biomasa herbácea y agrícola, HAG: Biomasa herbácea y agrícola- Hierba, HAS: Biomasa herbácea y agrícola- Paja, HAR: Biomasa herbácea y agrícola-residuos, AB: biomasa animal; MB: Mezcla de biomasa, CB: Biomasa contaminada, P: turba, L: lignito, s: Carbón sub-bituminoso, B: Carbón bituminoso, A: Algas</i>	54
Figura 1.21 Clasificación mineralógica representada en el diagrama ternario que clasifica químicamente las BAs. Realizada en base a Vassilev et al. (Vassilev et al. 2013a; Vassilev et al. 2013b)	55
Figura 3.1 Tratamiento inicial de los residuos de biomasa (cenizas de cenicero, BBA) procedentes de plantas de producción de energía y calor empleadas en la presente tesis	90
Figura 3.2 Esquema de la preparación de las probetas prismáticas de pasta y mortero de los nuevos cementos eco-eficientes diseñados (OPC+BBA)	92
Figura 3.3 (a) Espectrómetro de XRF y (b) Espectrómetro de XRD	93
Figura 3.4 (a) Prensa y molde para preparar la pastilla de KBr y (b) espectrómetro de FT-IR	94
Figura 3.5 Equipo de análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico	95
Figura 3.6 Desplazamiento químico de ^{29}Si de: (a) silicatos con diferentes grados de condensación de unidades SiO_4^{4-} , descritos usando la notación de unidades Q^n . Los rangos dados están basados en el estudio de 60 minerales de silicato (Q^0 : neosilicatos; Q^1 : sorosilicatos; Q^2 : inosilicatos; Q^3 : filosilicato y Q^4 : tectosilicatos) (Magi et al. 1984); y (b) aluminosilicatos, descritos usando la notación $\text{Q}^n(\text{mAl})$. Basada y modificada de (Engelhardt 1989; Klinowski 1984)	97
Figura 3.7 Grados de polimerización de los silicatos, donde se puede observar el número de oxígenos compartidos: (a) ninguno; (b) uno; (c) dos; (d) tres; y (e) cuatro. Basada y modificada de (Moon et al. 2016)	97
Figura 3.8 (a) Espectrómetro de NMR; y (b) Microscopio electrónico de barrido acoplado con EDX	98

Figura 3.9 (a) Porosímetro de intrusión de mercurio; y (b) Difractómetro láser	100
Figura 3.10 Equipo para el BET	103
Figura 3.11 Prensa de rotura de morteros y pastas	105
Figura 3.12 Diagrama para evaluación de la puzolanidad	107
Figura 4.1 Clasificación de los residuos de biomasa en función de su composición química de acuerdo a Vassilev et al. (Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2013; Vassilev et al. 2012)	124
Figura 4.2 Difractogramas de rayos X de los residuos de biomasa: (a) sin activación térmica y (b) con activación térmica	124
Figura 4.3 Espectros de FT-IR de los residuos de biomasa: sin activación térmica (S1, S2 y S3) y con activación térmica (S1-600°C, S2-600°C y S3-600°C)	125
Figura 4.4 Evolución de la actividad puzolánica de los diferentes residuos de biomasa: (a) sin activación térmica y (b) con activación térmica.....	127
Figura 4.5 Difractogramas de XRD de los residuos de biomasa (S2, S1 y S3) después de la reacción puzolánica a diferentes edades de curado (de abajo a arriba: 1, 3, 28 y 90 días)	129
Figura 4.6 Espectros de FT-IR de los residuos de biomasa (S1, S2, y S3) después de la reacción puzolánica a diferentes edades de curado (de abajo a arriba: 1, 3, 28 y 90 días)	130
Figura 4.7 Análisis térmico diferencial (DTA) de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) después de la reacción puzolánica a 90 días	132
Figura 4.8 Análisis termogravimétrico (TGA) de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) después de la reacción puzolánica a 90 días	133
Figura 4.9 Evolución de los productos de hidratación de los residuos de biomasa sin activación térmica.....	133
Figura 4.10 Formación de geles C-S-H en el sistema residuo biomasa/Ca(OH) ₂ a los 90 días: a) S1; b) S2; y c) S3 (Medina et al. 2017b).....	134
Figura 5.1 Diagrama de Frattini para confirmar la puzolanidad a: a) 8 días; and b) 15 días	154
Figura 5.2 Evolución de la resistencia mecánica a compresión de los morteros	155
Figura 5.3 Evolución con el tiempo de la resistencia relativa a compresión	156
Figura 5.4 Evolución de la resistencia mecánica a flexotracción de los morteros	157
Figura 5.5 Tasa de participación en las variables dependientes de los morteros con diferente residuo del: a) factor edad de curado; b) factor porcentaje de residuo; y c) interacción factor edad * porcentaje de residuo (PW) (Medina et al. 2019)	160

Figura 5.6 (a) Índice de actividad resistente para los nuevos cementos a 28 días; y (b) Correlación entre índice de actividad resistente a 28 días y el porcentaje de CaO eliminado a 15 días del ensayo de Frattini.....	162
Figura 5.7 Correlación entre macroporos y resistencia a compresión (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019))	164
Figura 5.8 Correlación entre el diámetro medio de poro y la resistencia a compresión (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019))	164
Figura 5.9 Distribución de tamaño de poro de los morteros a 365 días (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019))	165
Figura 5.10 Morfología por SEM de los morteros: (a) OPC a 2 días (x 1000); (b) OPC+20SCMs a 2 días (x 1000); (c) OPC a 365 días (x 4000); y (d) OPC+20SCMs a 365 días (x 4000) (<i>Nota. – CH: portlandita; C-S-H gel: silicato cálcico hidratado (gel C-S-H); Ett: etringita; SCMs: materiales suplementarios cementantes</i>) (Medina et al. 2019).....	166
Figura 5.11 Morfología por SEM del gel C-S-H (x10000): (a) OPC a 2 días; (b) OPC+20SCMs a 2 días; (c) OPC a 365 días; y (d) OPC+20SCMs a 365 días (Medina et al. 2019).....	167
Figura 5.12 Depósitos de portlandita: (a) OPC a 365 días (x 6000); y (b) OPC+20SCMs a 365 días (x 5000) (Medina et al. 2019).....	168
Figura 5.13 Agujas de etringita: (a) OPC a 365 días (x 10000); y (b) OPC+20SCMs a 365 días (x 13000) (Medina et al. 2019).....	168
Figura 5.14 Comportamiento energético de los morteros a 28 días de curado y 365 días de curado (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019)).....	170
Figura 6.1 Distribución de tamaño de poro de los morteros a los 28 días de curado.....	187
Figura 6.2 Evolución de la conductividad eléctrica	188
Figura 6.3 Evolución de la retracción por secado de los morteros expuestos al aire 40 días: (a) desde 0 días hasta 40 días; (b) zoom en el rango de tiempo (35 a 40 días); y (c) zoom en el rango de tiempo (1.5 a 2.5 días)	190
Figura 6.4 Expansión de los morteros expuestos al agua a 20 °C y HR de 100 %	191
Figura 6.5 Curvas de absorción de agua capilar de los nuevos morteros	193
Figura 6.6 Correlación entre las propiedades del sistema poroso y la capacidad de absorción de los morteros	195
Figura 6.7 Calentamiento de los morteros en el rango de 0 a 120 h	195

Figura 6.8 Evolución y velocidad de calentamiento entre las 3–25 h	196
Figura 6.9 Calor de hidratación total de los morteros diseñados	198
Figura 7.1 Espectros de ²⁹ Si MAS NMR de las tres BBA anhidras (S1, S2 y S3 de izquierda a derecha, respectivamente)	214
Figura 7.2 Espectros de ²⁹ Si MAS NMR de los eco-cementos con BBA y del OPC anhidro (Espectros Experimentales - Exp.; Espectros simulados – Sim. Total). [<i>Los picos empleados en la deconvolución de cada una de las fases son mostrados abajo. La simulación. La simulación de cada una de las adiciones es mostrada en la parte inferior de la figura (Sim. S1, S2 y S3, respectivamente)</i>]	216
Figura 7.3 Espectros de ²⁹ Si MAS NMR de las pastas de OPC y de los nuevos eco-cementos con BBA (S1, S2 y S3) hidratados a 180 días	217
Figura 7.4 Deconvolución del espectro de ²⁹ Si MAS NMR de la pasta OPC+20S2 a 180 días	218
Figura 7.5 Grado de hidratación obtenido por ²⁹ Si MAS NMR de los nuevos eco-cementos con BBA y del OPC hidratados a 180 días	221
Figura 7.6 Relación Ca/Si frente al recíproco de la MCL de los nuevos eco-cementos con BBA y del OPC hidratados 180d y variación de la relación Ca/Si con el recíproco de la MCL para las unidades estructurales presentes en el modelo de Richardson and Groves (Richardson 2004; Richardson and Groves 1992)	222
Figura 7.7 DTA y DTG de las pastas de OPC y de los nuevos eco-cementos con BBA (S1, S2 y S3) hidratados a 180 días (Línea sólida: DTA y Línea en guiones: DTG)	224
Figura 7.8 TGA de las pastas de OPC y de los nuevos eco-cementos con BBA (S1, S2 y S3) hidratados a 180 días	225

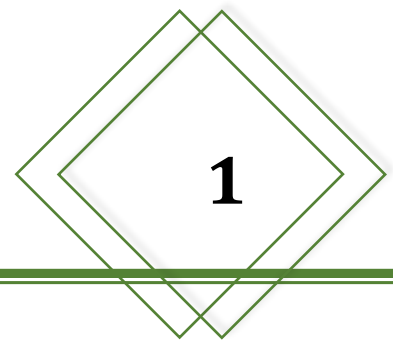
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Fases mineralógicas que componen el clínker y el cemento portland (Imbabi et al. 2012).....	4
Tabla 1.2. Composición de un crudo de cemento expresada en óxidos.....	7
Tabla 1.3. Energía térmica usada para los diferentes procesos de producción de cemento. Basada y modificada de Ishak and Hashim (Ishak and Hashim 2015)	8
Tabla 1.4 Reacciones químicas que ocurren durante la clinkerización (Ishak and Hashim 2015).....	8
Tabla 1.5 Propiedades de las principales fases del clínker. Basada y modificada de (Rivera 2004).....	10
Tabla 1.6 Fuentes de emisión de CO ₂ durante el proceso de fabricación de cemento. Basada y modificada de Ishak y Hashim (Ishak and Hashim 2015)	18
Tabla 1.7 Emisión de CO ₂ en kg por kg de cemento fabricado para un proceso de producción por vía seca y vía húmeda, usando varios tipos de combustible y varias relaciones clínker/cemento el proceso de fabricación de cemento. Basada y modificada de Imbabi et al. (Imbabi et al. 2012).....	19
Tabla 1.8 Composición química de varias muestras de escorias de horno alto (Siddique and Khan 2011).....	27
Tabla 1.9 Composición química de diferentes muestras de humo de sílice (Siddique and Khan 2011) .	27
Tabla 1.10 Composición química de diferentes muestras de ceniza volante. Basada y modificada de Durdzinński (Durdziński).....	29
Tabla 1.11 Composición química de diferentes cenizas volante en función del tipo de carbón quemado (Ahmaruzzaman 2010)	30
Tabla 1.12 Requisitos de los cementos portland resistentes a los sulfatos	32
Tabla 1.13. Requisitos mecánicos de los cementos comunes establecidos en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c).....	33
Tabla 1.14 Temperatura óptima de calcinación de algunos minerales arcillosos. Basada y modificada de Mohammed (Mohammed 2017).....	36
Tabla 1.15 Composición química de los residuos caoliníticos calcinados.....	38
Tabla 1.16 Valorización de residuos procedentes de la industria de la roca ornamental como adición al cemento.....	39
Tabla 1.17 Valorización de residuos cerámicos como adición al cemento	41
Tabla 1.18 Clasificación de la biomasa como recurso de combustible sólido de acuerdo a Vassilev et al. (Vassilev et al. 2010)	44

Tabla 1.19 Composición química de diferentes variedades de biomasa (normalizada al 100%) y expresada en wt%. Basada y modificada de Vassilev et al. (Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2013a; Vassilev and Vassileva 2016).....	52
Tabla 1.20 Estudios de caracterización de cenizas de biomasa para aplicaciones agrícolas	56
Tabla 1.21 Estudios de cenizas de biomasa (BFA y BBA) para aplicaciones en diferentes materiales de la construcción.....	57
Tabla 3.1 Designación y descripción de las mezclas fabricadas con y sin adición de residuos de biomasa.....	91
Tabla 3.2 Rango de medida en función de la distancia focal del difractor láser	101
Tabla 3.3 Edad de ensayo de las propiedades mecánicas de las pastas y morteros fabricados	104
Tabla 3.4. Propiedades mecánicas, durables y estética analizadas	106
Tabla 4.1 Composición química (óxidos mayoritarios) de los residuos de biomasa	123
Tabla 4.2 Composición química (elementos traza) de los residuos de biomasa	123
Tabla 4.3. Asignación de las bandas de FT-IR de los espectros de los residuos de biomasa con y sin activación térmica	126
Tabla 4.4 Asignación de las bandas de FTIR de los espectros de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) después de la reacción puzolánica	131
Tabla 4.5. Relación Ca/Si de los geles C-S-H en el sistema residuo de biomasa/Ca (OH) ₂	134
Tabla 5.1. Requisitos químicos de los cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente	151
Tabla 5.2. Requerimientos físicos de los cementos	152
Tabla 5.3. Resultados del ensayo de Frattini para los nuevos cementos con 20 wt% de cenizas de cenicero de biomasa cuantificadas usando la ecuación propuesta en el punto 3.7.1 del capítulo 3	154
Tabla 5.4. Correlación logarítmica entre las propiedades mecánicas y la edad de curado	158
Tabla 5.5. Resultados MANOVA de las prestaciones mecánicas	158
Tabla 5.6. Grupos resultantes de las pruebas HSD en función de la edad y factores (porcentaje y tipo de residuo) sobre la resistencia a compresión	161
Tabla 5.7. Grupos resultantes de las pruebas HSD en función de la edad y factores (porcentaje y tipo de residuo) sobre la resistencia a flexotracción	161
Tabla 5.8. Porosidad total y diámetro medio de poro de los morteros a 7, 90 y 365 días	163
Tabla 5.9. Valores usados para el cálculo de la energía consumida	169

Tabla 6.1. Prestaciones mecánicas y propiedades del sistema poroso de los morteros a los 28 días de curado	185
Tabla 6.2. Factor de edad de los nuevos morteros y resistividad a los 28 días	189
Tabla 6.3. Absorción total de agua de los nuevos morteros	192
Tabla 6.4. Capacidad de absorción de agua capilar y coeficientes de correlación calculados a partir de la relación lineal entre la absorción capilar y la raíz cuarta del tiempo	193
Tabla 6.5. Propiedades del calentamiento de los morteros	196
Tabla 6.6. Ecuaciones de correlación lineal entre el porcentaje de incorporación de las BBA y el calor de hidratación de los morteros	199
Tabla 7.1. Porcentaje de unidades Q^n obtenida por deconvolución de los espectros de ^{29}Si MAS NMR de las pastas a 180d	219
Tabla 7.2. Valores de las variables en el modelo de Richardson and Groves para C-S-H de los diferentes eco-cementos paste calculados usando los datos de NRM y SEM/EDX. Los valores de X y z corresponden con el mínimo grado de protonación (i.e. $(w/n)_{\min}$)	222
Tabla 7.3 Fórmulas de las unidades estructurales promedio del gel C-S-H para los diferentes eco-cementos estudiados de acuerdo al modelo T/J, asumiendo el mínimo grado de protonación ($w/n=0$) así como el balance de la carga eléctrica debido a la sustitución del Si^{4+} por Al^{3+} de las cadenas de aluminosilicatos se realiza únicamente por iones Ca^{2+}	223
Tabla 7.4. Fórmulas de las unidades estructurales del gel C-S-H para los diferentes eco-cementos estudiados de acuerdo al modelo T/CH, asumiendo el mínimo grado de protonación ($w/n=0$) así como el balance de la carga eléctrica debido a la sustitución del Si^{4+} por Al^{3+} de las cadenas de aluminosilicatos se realiza únicamente por iones Ca^{2+}	223
Tabla 7.5. Resultados de TG para las pastas de OPC con y sin adición de BBA	225

Capítulo



1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. REVISIÓN HISTÓRICA DEL CEMENTO

La datación del nacimiento del cemento portland parece ser difícil de asegurar con certeza. Comúnmente se cree en Francia que el trabajo de J.L. Vicat dio paso a la puesta en marcha de la primera planta de cemento portland francesa que se construyó en 1840. Fue J.L. Vicat, quien proporcionó las primeras pautas en la fabricación de cemento por vía húmeda a partir de mezclas calizas y arcillas convenientemente dosificadas y molidas conjuntamente (Fernández 2007). Sin embargo, el descubrimiento del cemento está asociado con la patente realizada en el año 1824 por Joseph Aspdin. En su patente viene a decir que la piedra calcárea calcinada se mezcla con una determinada cantidad de arcilla, amasada con agua. Luego la pasta se deja secar, se trocea y se calienta en un horno hasta que se haya desarrollado todo el ácido carbónico; después se reduce a polvo y ya está preparado para el uso (en la patente solo se nombran los ingredientes básicos, sin entrar en detalles sobre el proceso de fabricación) (Bustillo 2008). Este material pulverulento que, amasado con agua y con arena, se endurecía y generaba un conglomerado de aspecto similar a la piedra natural de Portland situada al sur de Inglaterra y por esta similitud recibió el nombre de cemento portland. No obstante, este cemento fue más parecido a una caliza hidráulica que a lo que conocemos hoy en día como cemento portland, ya que no se alcanzaban las temperaturas de calcinación necesarias para producir la completa sinterización de las materias primas. Aun así, la patente de Joseph Aspdin es la precursora del cemento portland actual.

Los hijos de Joseph Aspdin (James y William) continuaron con la mejora del proceso de fabricación del cemento. Tras 12 años adquiriendo un conocimiento profundo del negocio en la empresa de su padre, William en julio de 1841 dejó la empresa inesperadamente, probablemente como resultado de una pelea familiar, e inició una planta de cemento en Rotherhithe en la orilla sur del río Támesis en Londres durante el verano de 1843 y que operó hasta el año 1850 (Hewlett 1998).

Finalmente, fue Isaac Johnson en el año 1851 quien abre una nueva planta en Rochester y logra conseguir temperaturas suficientemente altas para clinkerizar la mezcla de arcilla y caliza empleada como materia prima en la fabricación del prototipo de cemento portland.

No obstante, no es hasta principios del siglo XX, cuando entre otros factores, el descubrimiento del horno rotatorio para la calcinación y el molino con forma de tubo para la trituración, se empieza a fabricar cemento ya de forma industrial y a popularizarse el empleo del hormigón como material de construcción habitual.

1.2. CEMENTO PORTLAND: COMPOSICIÓN Y FABRICACIÓN

1.2.1. Definición y composición del cemento

El cemento portland viene definido en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c), como un conglomerante hidráulico, esto es, un material inorgánico finamente molido que, cuando es amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua.

El cemento portland es una mezcla de compuestos producidos por calcinación de calizas y arcillas a altas temperaturas, alrededor de 1450 °C que dan lugar al clínker, el cual es molido conjuntamente con un regulador de fraguado, generalmente el yeso o sulfato cálcico dihidratado. Adicionalmente, al cemento se le pueden incluir una serie de adiciones que vienen reguladas en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c).

En la Tabla 1.1 se muestra la composición mineralógica de un clínker y un cemento portland (Imbabi et al. 2012). En la misma, se puede observar que las fases mayoritarias del clínker son los silicatos cálcicos (alita y belita). Dentro de los silicatos cálcicos, el silicato tricálcico o alita es el componente mayoritario del clínker, el cual puede presentarse en diferentes formas polimórficas (fundamentalmente monoclinica u ortorrómbica), en función de la incorporación de otros óxidos como el Al_2O_3 y MgO que están presentes en las materias primas de partida (calizas y arcillas). De manera que, aunque abreviadamente la alita se escribe como C_3S , no está compuesta únicamente por CaO y SiO_2 . El siguiente componente mayoritario es el silicato bicálcico o belita que de igual manera que la alita, puede encontrarse en diferentes formas polimórficas (α , α' , β o γ), encontrándose en el clínker como $\beta\text{-C}_2\text{S}$ debido a la incorporación de otros iones como K^+ , Mg^{2+} o Al^{3+} . No obstante, el polimorfo $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ es indeseable en el clínker ya que no presenta propiedades hidráulicas (Taylor 1997).

Tabla 1.1. Fases mineralógicas que componen el clínker y el cemento portland (Imbabi et al. 2012)

Nombre	Composición	Fórmula abreviada	Proporción en el clínker (%)
			Clínker
Silicato tricálcico o alita	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	50
Silicato bicálcico o belita	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	25
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	10
Ferrito-aluminato tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10
Cemento			
Yeso	$\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	-	5
Todas las fases anteriores del clínker			

Respecto a la fase del aluminato tricálcico o C_3A , indicar que se puede presentar en tres formas polimórficas, cubica, ortorrómbica y monoclinica. En general, el C_3A de los clínkeres industriales puede incorporar hasta alrededor de un 2% de SiO_2 , de un 3% – 4 % de Fe_2O_3 y también puede incorporar Na_2O . El porcentaje de este último influye en la estructura polimórfica estabilizada, así entre aproximadamente un 0–2.4% de Na_2O se estabiliza el polimorfo cúbico, entre 2.4% – 3.7% una mezcla de cúbico y ortorrómbico, entre 3.7% – 4.6% ortorrómbico y finalmente entre 4.6% y 5.7% monoclinico (Vázquez et al. 1976).

Finalmente, la fase formada por $Al_2O_3+CaO+Fe_2O_3$ forma parte de una disolución sólida que quiere decir que tiene una composición química variable, cuya fórmula general viene representada por: $C_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, donde x puede variar desde 0 a 0.7. No obstante, en un clínker portland ordinario, el valor de x suele ser 0.5 y por tanto la fase correspondiente es el ferrito-aluminato tetracálcico o C_4AF (Taylor 1997).

1.2.2. Fabricación del cemento

La fabricación industrial del cemento se realiza en tres etapas (Figura 1.1):

- Extracción, dosificación y molienda de las materias primas
- Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización
- Molienda y mezcla del clínker con el yeso y las adiciones. Expedición

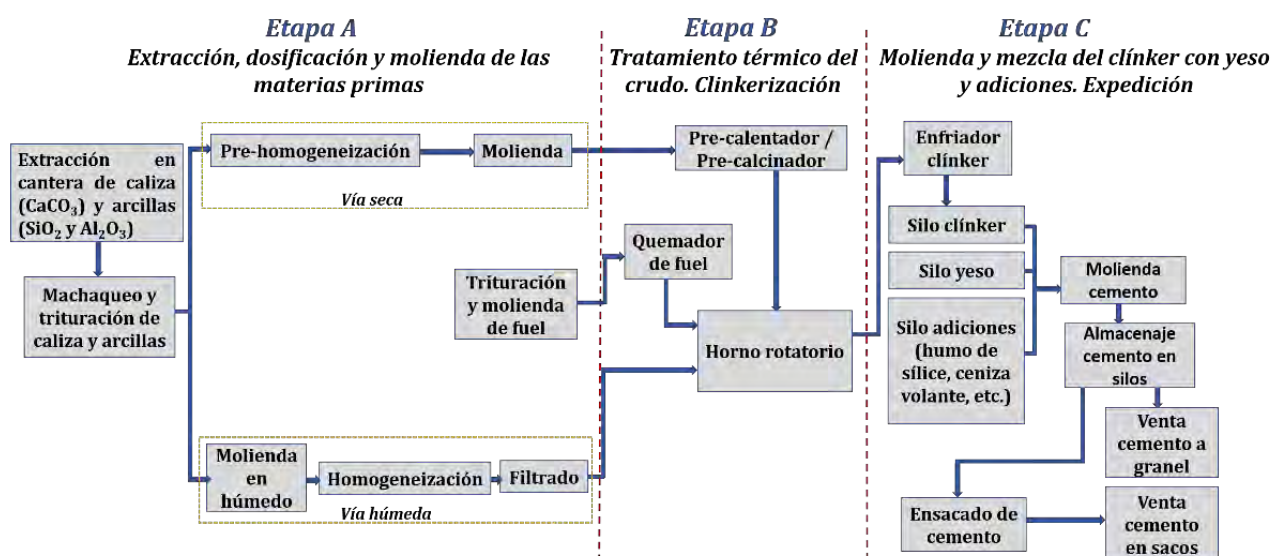


Figura 1.1 Proceso de fabricación del cemento. Basada y modificada de Ishak y Hashim (Ishak and Hashim 2015)

1.2.2.1. Extracción, molienda y dosificación de las materias primas

El proceso de fabricación comienza con la extracción de las materias primas principales, generalmente calizas y arcillas. Generalmente, la mayoría de las fabricas cementeras se sitúan cerca de una cantera de caliza para minimizar costes de transporte (Imbabi et al. 2012). La extracción de piedra calizas implica

procesos de perforación, voladura y excavación (Imbabi et al. 2012). Por otro lado, las arcillas se suelen extraer con pala u otros medios mecánicos, al tratarse de materiales no muy endurecidos frecuentemente (Bustillo 2008). Posteriormente estas materias primas se trituran para reducir su tamaño inicial en machacadoras, generalmente de mandíbulas (Fernández 2007) o también trituradoras de cono. Esta etapa suele realizarse en la propia cantera. Una vez trituradas las materias primas, deben ser molidas hasta alcanzar un tamaño adecuado que permita que las reacciones químicas que tendrán lugar durante la etapa de clinkerización sean óptimas. La molienda debe hacerse en seco, ya que la humedad dificulta la molienda y no hay que olvidar que las calizas tienen hasta un 8% de humedad y las arcillas de un 20%. El secado de las materias primas puede realizarse en una etapa previa a la molienda en secadores de tambor o realizarse a la vez que la molienda en los molinos (Fernández 2007).

La siguiente fase dentro de esta primera etapa, es la dosificación, pre-homogeneización y molienda del crudo que se va a alimentar al horno, entendiendo por crudo o harina el material adecuadamente dosificado que será alimentado al horno. El objetivo de la dosificación, pre-homogeneización y molienda del crudo, es determinar las proporciones de las materias primas que debe disponer el crudo para obtener una composición química y mineralógica deseada, así como unas condiciones físico-químicas (finura y homogeneidad) adecuadas para que el crudo presente una buena reactividad y aptitud a la cocción durante la clinkerización.

Los cuatro óxidos fundamentales del crudo son: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 y en menor proporciones contenidos de K_2O , SO_3 , MgO , P_2O_5 , TiO_2 , etc. En principio las rocas calizas son las que aportan principalmente el contenido de CaO al crudo mediante la calcinación de los carbonatos que las forman, pudiendo contener pequeñas impurezas de MgO , P_2O_5 , etc. En cambio, las arcillas son las que aportan contenidos variables de SiO_2 (55% – 60%), Al_2O_3 (5% – 10%) y Fe_2O_3 (5% – 10%), pudiendo contener también otras impurezas.

A veces, es imposible conseguir con la mezcla de los materiales citados anteriormente (calizas y arcillas), la composición química deseada del crudo y por ello se debe recurrir al empleo de materiales correctores como arena para aumentar el contenido de SiO_2 , minerales de hierro, cenizas procedentes de la tostación de piritas, etc. para aumentar el contenido de Fe_2O_3 o la bauxita para aumentar el contenido de Al_2O_3 (Fernández 2007).

Para dosificar las materias primas se utilizan un conjunto de módulos que relacionan el contenido de los cuatro óxidos fundamentales (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3) que debe contener el crudo (Sorrentino 2008). Estos módulos son: el módulo de saturación de cal o máxima cal combinable (LSF), módulo silíceo (M_s), módulo de fundentes (M_F). Los límites aproximados entre los que oscila la composición expresada en óxidos de un crudo se observan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Composición de un crudo de cemento expresada en óxidos

Componente	Contenido (wt%)
SiO ₂	17 – 25
CaO	60 – 67
Al ₂ O ₃	3 – 8
Fe ₂ O ₃	0.5 – 6
K ₂ O+NaO	0.5 – 1.5
MgO	<4
SO ₃	<2.5
TiO ₂	<0.5
Mn ₂ O ₃	<0.5

1.2.2.2. Tratamiento térmico del crudo. Clinkerización.

El proceso de cocción del crudo obtenido en la etapa anterior o clinkerización, se realiza en un horno rotatorio. Este horno consiste en tubo cilíndrico de acero revestido interiormente por un material refractario que se encuentra ligeramente inclinado con una pendiente que oscila entre el 2% y el 5% y cuya longitud y diámetro puede alcanzar los 150 m y los 4.5 m, respectivamente (Fernández 2007). En la zona más alta del horno es por donde se introduce el crudo de forma continua y en la parte más baja del mismo es donde se localiza el mechero o quemador que se alimenta generalmente con carbón pulverizado. Al final del horno (parte más baja), también se localiza la boca de descarga a un sistema enfriador.

En la actualidad, en Europa existen cuatro tecnologías (procesos o vías) en la fabricación del cemento, las cuales van a depender del procesado de las materias primas antes de la entrada del crudo al horno:

- i) Proceso por *vía húmeda*: las materias primas se preparan mediante molienda conjunta de las mismas con agua, resultando una pasta con contenido de agua de un 30% – 40% que es alimentada por el extremo más elevado del horno de clínker (Benhelal et al. 2013).
- ii) Proceso por *vía semi-húmeda*: la pasta de crudo y agua se escurre en filtros de prensa, posteriormente las tortas del filtro son extruidas en forma de gránulos con un contenido de humedad entre un 16% y un 21%, los cuales se alimentan a un precalentador de parillas antes de la entrada al horno rotatorio (Sanjuán and Chinchón 2014).
- iii) Proceso por *vía semi-seca*: el material que se alimenta al horno rotatorio es en forma de gránulos o "*pellets*" con un 10% – 12% de humedad que son depositados en un precalentador de parrilla móvil a través del cual se hacen circular gases calientes provenientes del horno de manera que cuando el material alcanza la entrada del horno, el agua se ha evaporado y la cocción ha comenzado o se puede alimentar directamente al horno.

iv) Proceso por *vía seca*: el crudo es introducido en el horno en forma seca y pulverulenta, presentando una humedad mínima (0.5%–1%). Generalmente, el crudo antes de entrar al horno pasa por un precalentador que suele ser una torre de ciclones ubicada al principio de la entrada del horno rotatorio. Esta torre consiste en una serie de intercambiadores de calor, generalmente cuatro, en los que el crudo se encuentra en contracorriente con los gases que salen del horno.

Estos procesos o vías de producción del cemento conllevan una diferente energía térmica consumida, siendo el proceso por vía seca el más eficiente energéticamente y en contraposición se encuentra el proceso por vía húmeda (ver Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Energía térmica usada para los diferentes procesos de producción de cemento. Basada y modificada de Ishak and Hashim (Ishak and Hashim 2015)

Proceso	Energía térmica consumida (GJ/t _{clinker})			
	(EAA 2005)	(Worrell et al. 2001)	(CEMBUREAU 1999)	(Habert et al. 2010)
Vía seca	2.93-3.14 ^a	2.9-3.2 ^a	3.0-3.2 ^a	3.0 ^b
Vía semi-seca	n.d.	n.d.	3.5-3.9	3.3-4.5
Vía semi-húmeda	n.d.	n.d.	3.4-4.6	n.d.
Vía húmeda	5.86-6.28	5.9-7.0	5.0-7.5	5.0-6.0

Nota. - *n.d.*: Datos no disponibles; *a*: 4-6 pre-calentador/ pre-calcinador; *b*: Vía seca con horno rotatorio que dispone de pre-calentador, pre-calcinador y sistemas de recuperación del calor.

Las reacciones de clinkerización pueden comenzar antes de la entrada del crudo al horno, si la fábrica de cemento dispone de un pre-calcinador o pre-calcinador. Generalmente los pre-calentadores consisten en una torre de ciclones, los más habituales constan de 4 etapas o ciclones, existiendo hasta de 6 ciclones. No obstante, otro sistema de pre-calentador consiste en los precalentadores de parrilla. Actualmente, en muchas fábricas de cemento modernas que emplean el proceso por vía seca existe un precalentador que consta de 5 ciclones junto con un pre-calcinador (European Commission 2010).

En la Tabla 1.4 se muestran las reacciones químicas que ocurren en el proceso de clinkerización.

Tabla 1.4 Reacciones químicas que ocurren durante la clinkerización (Ishak and Hashim 2015)

Tipo de reacción	Localización	Reacción	Rango de temperatura (°C)
Descomposición MgCO ₃	Pre-calentador, pre-calcinador, horno	MgCO ₃ → MgO + CO ₂	550 – 960
Descomposición CaCO ₃	Pre-calentador, pre-calcinador, horno	CaCO ₃ → CaO + CO ₂	550 – 960

Tabla 1.4. (Continuación tabla página anterior)

Tipo de reacción	Localización	Reacción	Rango de temperatura (°C)
Formación de β -C ₂ S	Horno	$2 \text{ CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$	600 – 1300
Formación de C ₄ AF	Horno	$4 \text{ CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{AF}$	1200 – 1280
Formación de C ₃ A	Horno	$3 \text{ CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$	1200 – 1280
Formación de C ₃ S	Horno	$\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$	1200 – 1280
Formación de fase fundida	Horno	$\text{Clínker}_{\text{sol}} \rightarrow \text{Clínker}_{\text{liq}}$	> 1280
Formación clínker sólido	Horno, enfriador	$\text{Clínker}_{\text{liq}} \rightarrow \text{Clínker}_{\text{sol}}$	150 – 200

Una vez, terminado el proceso de cocción del crudo, para formar un material denominado clínker que consiste en nódulos esféricos de diámetro comprendido entre 5 mm y 25 mm, con la siguiente composición química media expresada en óxidos: 21.5% SiO₂, 66.6% CaO, 5.2% Al₂O₃, 2.8% Fe₂O₃, 1.0% MgO, 0.6% K₂O, 0.2% Na₂O, 1.0% SO₃ y otros hasta el 100% considerando una pérdida al fuego de 1.5% (Bustillo 2008), se produce la descarga continua del clínker desde la parte inferior del horno rotatorio hacia un enfriador.

El objetivo del enfriador es disminuir la temperatura del clínker desde alrededor de 1200 °C hasta aproximadamente 100 °C a la salida del horno. El aire caliente producido durante el intercambio de calor con el clínker puede usarse nuevamente en el horno o en un pre-calcinador (Pardo et al. 2011).

El enfriador puede ser de cuatro tipos: satélites, parrilla de intercambio, de eje o rotatorio (Madloul et al. 2013). La mayoría de los hornos modernos usan un enfriador del tipo parrilla de intercambio, el cual tiene una mayor capacidad y eficiencia de recuperación de calor (Madloul et al. 2013). El enfriador de parrilla de intercambio utiliza ventiladores eléctricos y aire en exceso y se suele emplear en hornos a gran escala de hasta 10000 t/d. Estos enfriadores pueden calentar el aire secundario para la combustión en el horno y a veces el aire terciario para el pre-calcinador (Madloul et al. 2013). La instalación de enfriadores tipo parrilla de intercambio puede llegar a salvar un 8% del combustible usado para el horno (Ishak and Hashim 2015). El enfriador tipo rotatorio son empleados para el 5% de la capacidad global de producción de clínker (para plantas con una producción de 2000 t/d – 5000 t/d) y el enfriador planetario para un 10% de la capacidad global (para plantas con una 3300 t/d – 4 400 t/d) (Madloul et al. 2013).

El enfriamiento del clínker debe ser lo suficientemente rápido como para impedir, por ejemplo, que el óxido de magnesio procedente de los carbonatos que impurifican las calizas (materia prima), cristalice

en forma de periclasa. Por otro lado, un enfriamiento excesivamente rápido puede provocar que gran parte de la fase líquida formada durante la clinkerización solidifique en estado vítreo.

El último proceso de esta etapa consiste en el almacenamiento del clínker en un silo-hangar (Fernández 2007).

1.2.2.3. Molienda y mezcla del clínker con el yeso y las adiciones

En esta etapa se produce la molienda conjunta del clínker y el yeso o sulfato cálcico dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como regulador de fraguado en molinos de rodillos cilíndricos o de bolas. La proporción de yeso a utilizar depende del contenido en C_3A del clínker y suele comprender porcentajes de hasta un 5%. Adicionalmente, se pueden añadir otros compuestos minerales denominados adiciones. Estas adiciones pueden ser puzolanas naturales, cenizas volantes, humo de sílice, escorias de horno alto, esquistos y caliza.

A su vez, pueden añadirse a la molienda algunos aditivos en muy pequeñas proporciones, inferiores al 1 wt%. Estos aditivos pueden tener la función de facilitar el proceso de molienda del clínker como es el caso de los coadyuvantes, otros aditivos se añaden para mejorar las propiedades de los cementos como es el caso de los inclusores de aire. Adicionalmente, estos aditivos no deben causar la corrosión de las armaduras ni perjudicar las propiedades del cemento ni de los morteros y hormigones fabricados con él (Fernández 2007).

Una vez molido el clínker con el yeso junto con la incorporación o no de adiciones se transporta a silos donde se enfría y se almacena correctamente para finalmente realizarse su venta a granel o ensacado.

1.3. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO

1.3.1. Proceso de hidratación del cemento portland ordinario

El proceso de hidratación el cemento es un proceso complejo, en el cual se producen un conjunto de reacciones químicas simultáneamente, que dan lugar a la formación de una pasta de cemento hidratada. Las principales propiedades de las cuatro fases esenciales que componen el clínker, se muestran en la Tabla 1.5 y en la Figura 1.2.

Tabla 1.5 Propiedades de las principales fases del clínker. Basada y modificada de (Rivera 2004)

Propiedad	Fases del clínker			
	C_3S	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	C_3A	C_4AF
Velocidad de hidratación	Rápida (horas)	Lenta (días)	Instantánea	Muy rápida (minutos)
Calor liberado	Medio	Bajo	Muy alto	Medio
Resistencia al ataque químico	Baja	Moderada	Muy baja	Alta

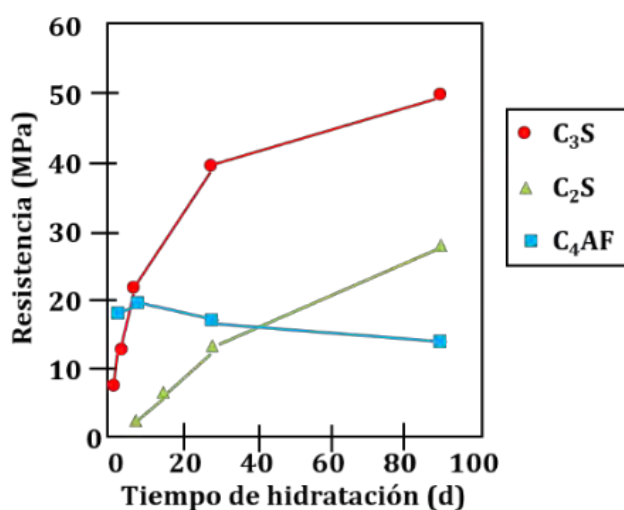


Figura 1.2 Resistencia a compresión desarrollada para pastas de C₃S, C₂S y C₄AF curadas a 20°C y relación agua/sólido=0.4. Basada y modificada de (Hewlett 1998)

A continuación, se van a describir brevemente algunas de las características de las reacciones de hidratación de cada fase del clínker.

Hidratación de la alita (C₃S) y la belita (β-C₂S)

La alita y la belita reaccionan con el agua para formar fundamentalmente un silicato cálcico hidratado de composición química variable que se designa abreviadamente como C-S-H y un hidróxido cálcico o portlandita (CH), de acuerdo a las reacciones 1 y 2:



donde $z = y + 3 - x$ para la alita y para la belita $z = y + 2x$, estando z en el rango entre 3-4 (Papatzani et al. 2015).

La alita es la primera fase de silicato que reacciona con el agua durante los primeros días y es la responsable de la mayor parte de la resistencia desarrollada por la pasta de cemento hidratada durante los primeros 28 días; mientras que la belita reacciona más lentamente y contribuye fundamentalmente a la ganancia de resistencia después de los 28 primeros días. Por otra parte, la alita y la belita producen C-S-H diferentes en términos de su relación Ca/Si (C/S) y cantidad de agua químicamente enlazada.

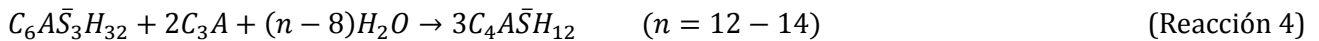
Hidratación del C₃A

La hidratación del C₃A con agua es una reacción exotérmica que se produce casi de forma instantánea para formar varios aluminatos cálcicos hidratados: C₃AH₆, C₄AH₁₉, C₄AH₁₃ y C₂AH₈ (Meredith et al. 2004). Sin embargo, en el cemento debido a la presencia de yeso (sulfato de cálcico dihidratado) esta reacción

se produce más lentamente para formar etringita ($C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$), de acuerdo a la reacción 3 (Meredith et al. 2004):



La formación de etringita continua hasta que se acaba la fuente de sulfatos (yeso), para posteriormente reaccionar la etringita con la cantidad de C_3A remanente en el cemento y agua para formar monosulfoaluminato cálcico hidratado llamado generalmente monosulfato ($C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$), según la reacción 4 (Meredith et al. 2004):



Hidratación del C_4AF

La hidratación de la fase ferrito aluminato tetracálcico es similar a la del C_3A (Taylor 1997), y, por lo tanto, los productos de hidratación son también similares a los del C_3A . La sustitución del aluminio por hierro conduce a fases derivadas de la etringita y monosulfoaluminato puros denominadas como AFt y AFm (Antoni 2013). La fase AFt viene definida por la fórmula general $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O] \cdot X_3 \cdot nH_2O$ donde X representa un anión doblemente cargado principalmente SO_4^{2-} (Taylor 1997) y la fase AFm se representa por $[Ca_2(Al,Fe)(OH)] \cdot X \cdot nH_2O$.

1.3.2. Características generales del silicato cálcico hidratado (C-S-H) y del aluminosilicato cálcico hidratado (C-(A)-S-H)

El silicato cálcico hidratado (C-S-H) representa un 60% – 70% en volumen de la pasta de cemento hidratado y, además es el responsable en gran parte de las resistencias mecánicas alcanzadas por la pasta de cemento hidratada. El C-S-H se caracteriza por ser un compuesto prácticamente amorfo presentando reflexiones difusas y débiles por DRX (He et al. 2014). Además, presenta una composición química variable (relación Ca/Si variable), encontrándose dicha relación en el rango de 2.1 a 0.7 para diferentes cementos comerciales (Richardson 1999). Generalmente el C-S-H de pastas de C_3S o β - C_2S es de alrededor de 1.75 (Richardson 2004b).

Estas características del C-S-H han hecho que se establezcan modelos en capas basados en estructuras tipo “dreirkette” para explicar su estructura y su composición en base a la relación Ca/Si. Estos modelos se basan en la estructura de la 1.4 nm tobermorita (T) y de la jenita (J) cuyas relaciones Ca/Si teóricas son 0.83 y 1.5, respectivamente. El primer modelo basado en estructuras tipo T y J fue establecido por Taylor (Taylor 1986). En este modelo se establece que tanto la T como J presenta una estructura tipo sándwich que consiste en una capa principal y una intercapa o espacio interlaminar. La capa principal está formada por una capa central de “Ca-O” bordeada por ambos lados por cadenas infinitas de tetraedros SiO_4 , donde cada tetraedro SiO_4 está unidos según un patrón tipo dreirkette que consiste en intervalos de repetición cada tres tetraedros. Dos de los tres tetraedros están unidos entre sí y se llaman tetraedros pareados mientras que el tercer tetraedro que sirve de unión entre dos tetraedros pareados

adyacente se llama tetraedro puente (Richardson 2004a). En la Figura 1.3. se puede muestra una representación esquemática de la estructura del C-S-H basada en el patrón tipo dreierkette. La diferencia entre la T y la J reside en la capa central “Ca-O” ya que en la jenita sólo la mitad de los átomos de oxígeno de la capa central son compartidos con la cadena de silicatos y los restante se encuentra formando grupos hidroxilo (OH) (Taylor 1997), tal y como se puede ver en la Figura 1.4. Por otro lado, el espacio interlaminar es ocupado por moléculas de agua e iones de calcio.

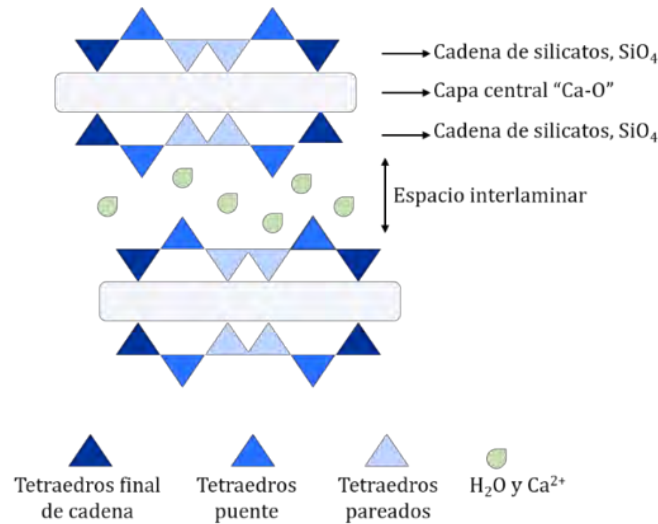


Figura 1.3 Representación esquemática de la estructura del C-S-H

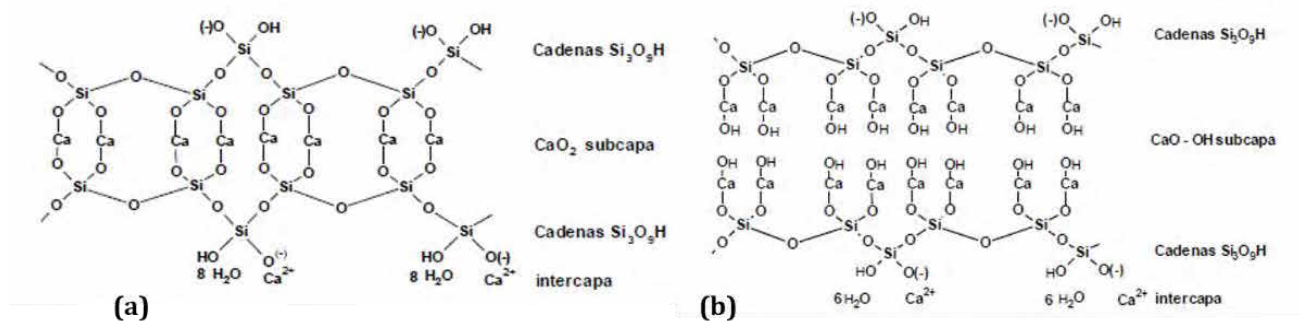


Figura 1.4 Representación composicional de la estructura ideal de (a) 1.4 nm tobermorita y (b) jenita. Basada y modificada de (Hewlett 1998)

A diferencia de la estructura ideal de la T y J, Taylor propone que en el C-S-H, las cadenas de silicatos no son infinitas, sino que cumplen la regla $(3n-1)$ tetraedros, siendo n un numero entero ($n = 1, 2, 3, \text{etc.}$). Esto es debido a que se puede producir la omisión de tetraedros puente en la estructura (Taylor 1986). En base a este modelo Taylor establece un diagrama que relaciona la longitud de cadena de los silicatos (MCL) con la relación Ca/Si para estructuras tipo 1.4 nm tobermorita y jenita modificadas por omisión de los tetraedros puente con el fin de explicar la estructura del C-S-H en base a las evidencias experimentales encontradas. En la Figura 1.5 se muestra dicho diagrama, siendo la representación dada por Taylor la mostrada en color negro para T y J.

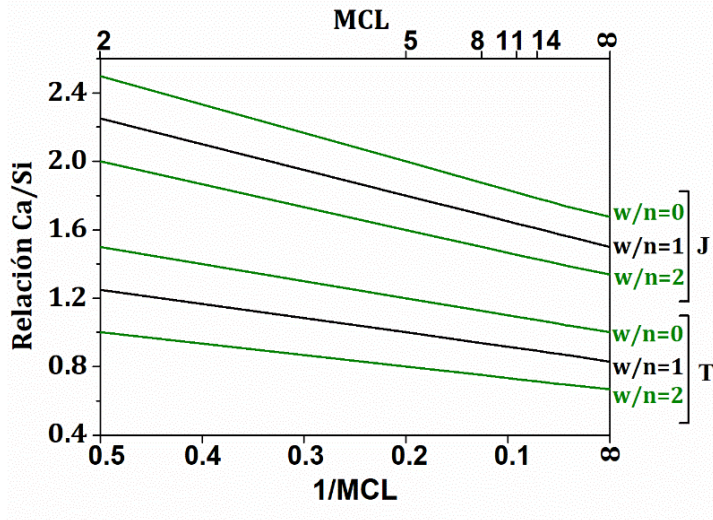


Figura 1.5 Variación de la relación Ca/Si con el recíproco de la longitud de la cadena para estructuras tipo 1.4nm tobermorita y jenita modificadas por omisión de tetraedros puente y con diferentes grados de protonación. Basada y modificada de (Richardson 1999; Taylor 1986)

Posteriormente, Richardson and Groves en 1992 (Richardson and Groves 1992) proponen un nuevo modelo. De manera que se explica la estructura del C-S-H en base a estructuras T y J al igual que modelo predecesor propuesto por Taylor aunque con una mayor flexibilidad en el nivel de protonación de las cadenas de silicatos (tres grados de protonación: $w/n = 0$, $w/n = 1$ y $w/n = 2$), punto de vista T/J. También proponen otra manera de explicar el C-S-H en este modelo en base a estructuras tipo T con una disolución sólida de portlandita (CH), punto de vista T/CH. En base a estos dos puntos de vista, establece en el modelo unas fórmulas que representan la composición y estructura del C-S-H (Fórmula 1.1 y Fórmula 1.2).

Para T/J:

$$\{Ca_{2n}H_wSi_{(3n-1)}O_{(9n-2)}\} \cdot (OH)_{w+n(y-2)} \cdot Ca_{n \cdot y/2} \cdot mH_2O \tag{Fórmula 1.1}$$

Para T/CH:

$$Ca_xH_{(6n-2x)}Si_{(3n-1)}O_{(9n-2)} \cdot zCa(OH)_2 \cdot mH_2O \tag{Fórmula 1.2}$$

Donde el número de grupos silanoles viene dado por w y el grado de protonación de la cadena de silicatos por w/n , los cuales están regidos por el compromiso de mantener la estructura en capas y la electroneutralidad, siendo los siguientes:

$$\text{Para } 0 \leq y \leq 2, \quad n(2-y) \leq w \leq 2n$$

$$\text{Para } 2 \leq y \leq 4, \quad 0 \leq w \leq 2n$$

$$\text{Para } 4 \leq y \leq 6, \quad 0 \leq w \leq n(6-y)$$

$$y \quad X = \frac{1}{2}(6n-w) \quad z = \frac{1}{2}(w+n(y-2))$$

También establece que la relación Ca/Si según la Fórmula 1.3:

$$Ca/Si = \frac{n(4+y)}{2(3n-1)} \quad (\text{Fórmula 1.3})$$

Finalmente indicar, que Richardson y Groves también proponen un diagrama que relaciona la longitud de cadena de los silicatos (MCL) con la relación Ca/Si para estructuras tipo 1.4 nm tobermorita y jenita incorporando el concepto de grado de protonación (ver Figura 1.5). Por tanto, el modelo propuesto por Taylor en 1986 es un caso particular de este nuevo modelo propuesto por Richardson and Groves para grado de protonación de la cadena de silicatos de 1 ($w/n = 1$).

En 1993 Richardson (Richardson and Groves 1993) propone un nuevo modelo en base a las evidencias experimentales que indicaban que se podía producir la sustitución del Si^{4+} de los tetraedros puente por Al^{3+} tal y como se demostró por ^{29}Si MAS NMR (Richardson et al. 1993) y a los estudios realizados por TEM/EDX (Richardson et al. 1993) que también confirmaron la presencia de Al^{3+} en la estructura de los silicatos cálcico hidratados. Esto es debido a que durante la hidratación del cemento no existe únicamente las fases silicato (C_3S y C_2S) puras, sino que además también existe la presencia de Al_2O_3 . En base a este hecho, propone en este nuevo modelo una modificación de las fórmulas dadas anteriormente para representar el C-S-H (Fórmula 1.4 y Fórmula 1.5)

Para T/I:

$$\left\{ Ca_{2n}H_w \left(Si_{1-a}R_a^{[4]} \right)_{(3n-1)} O_{(9n-2)} \right\} \cdot I_a^{c+} \cdot zCa(OH)_2 \cdot mH_2O \quad (\text{Fórmula 1.4})$$

Para T/CH:

$$Ca_xH_{(6n-2x)} \left(Si_{1-a}R_a^{[4]} \right)_{(3n-1)} O_{(9n-2)} \cdot I_a^{c+} \cdot zCa(OH)_2 \cdot mH_2O \quad (\text{Fórmula 1.5})$$

Donde $R_a^{[4]}$ es un catión trivalente en coordinación tetraédrica e I^{c+} es un catión monovalente alcalino o Ca^{2+} necesario para el balance de carga.

En este caso, la relación Ca/Si y la estructura aniónica de los aluminosilicatos es dada por la Fórmula 1.6 y Fórmula 1.7, en el supuesto de que la compensación de carga de la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} se debe únicamente a cationes alcalinos y por la Si es compensada por iones Ca^{2+} .

$$Ca/Si = \frac{n(4+y)}{2(1-a)(3n-1)} \quad (\text{Fórmula 1.6})$$

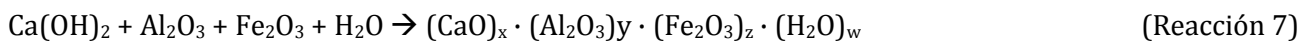
$$Ca/Si = \frac{n(4+y') + a(3n-1)}{2(1-a)(3n-1)} \quad (\text{Fórmula 1.7})$$

Por último, destacar que inicialmente se ha seguido utilizando la designación C-S-H para los silicatos cálcico hidratados aunque se supiera que contenían pequeñas proporciones del Al^{3+} en su estructura (Andersen et al. 2003; Richardson and Groves 1993; Skibsted and Andersen 2012), sin embargo, actualmente es cada vez más habitual el empleo de la designación C-(A)-S-H para referirse a los silicatos cálcicos hidratados que contienen Al^{3+} también denominados aluminosilicatos cálcicos hidratados

(L'Hôpital et al. 2015) aunque también se sigue empleando para ellos la designación C-S-H (Dai et al. 2014).

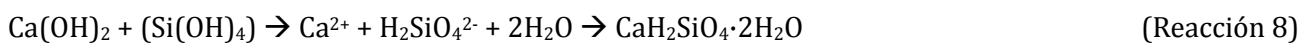
1.3.3. Proceso de hidratación del cemento con puzolanas

La reacción puzolánica es una manera de reducir el contenido de portlandita formada en la hidratación del cemento portland ordinario, ya que se transforma en otros compuestos que contribuyen la resistencia mecánica del hormigón. Cuando la puzolana es añadida durante la fase de hidratación del cemento, la superficie de la puzolana es atacada por los OH^- disueltos, formando así una película delgada alrededor de la partícula de la puzolana. Como la disolución de la portlandita es reversible, las concentraciones de Ca^{2+} y OH^- aumentan rápidamente, lo cual estimula la disolución de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 de la puzolana según las reacciones 5 a 7 (Wang et al. 2016)



La formación de cantidades extra de C-S-H (reac. 5), C-A-H (reac. 6) y C-A-F-H (reac. 7) por las transformaciones descritas anteriormente, conduce a una mejora la resistencia y durabilidad del hormigón. Estas reacciones generalmente comienzan una o más semanas después del comienzo de la hidratación del cemento. Aunque este periodo se atribuye a la dependencia de la reacción puzolánica sobre la formación de portlandita cristalizada y la evolución del pH a un nivel que permita la disolución de los compuestos puzolánicos. No obstante, este proceso cemento-puzolana-agua es complejo, ya que numerosos cambios fisicoquímicos interdependientes tienen lugar durante él (Wang et al. 2016) pudiendo modificar este periodo.

Otra definición más simplificada para la reacción puzolánica es la dada Aprianti et al. (Aprianti et al. 2015), que la define como una reacción ácido-base entre la portlandita y el ácido silícico (Si(OH)_4) de acuerdo a la siguiente reacción (reacción 8):



Las evaluaciones microscópicas de la reacción puzolánica del sistema cemento-puzolana-agua han revelado modificaciones físicas de la microestructura del sistema. Esto es debido a que estas puzolanas además de formar extra C-S-H o también llamado C-S-H secundario, suelen actuar como filler, reduciendo el tamaño de poro y el volumen de poros capilares del C-S-H, y consiguiendo hormigones con una microestructura más densa.

Por tanto, una vez finalizado el tiempo de curado, la menor permeabilidad y la microestructura más densa de la mezcla cemento-puzolana-agua han revelado una mejora de las propiedades durables del hormigón, confiriéndole mayor resistencia al ataque de sulfatos, retracción, eflorescencia, corrosión por cloruros y

expansión por reacción álcali-sílice, (Wang et al. 2016). Esta mejora de las propiedades durables con el uso de puzolanas también ha sido observada en morteros y pastas (Asensio et al. 2016; Frias et al. 2013; Goni et al. 2013).

1.4. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LA INDUSTRIA CEMENTERA Y CAMINO HACIA POLÍTICAS SOTENIBLES CON CERO RESIDUOS

La producción mundial de cemento portland en 2016 se muestra en la **Figura 1.6**, en la misma se observa que la mayor producción se concentra en China ($\approx 52\%$) seguido de la India ($\approx 21\%$). La producción a nivel europeo (UE-28), se situó alrededor de 169,1 millones de toneladas (CEMBUREAU 2017b). A nivel nacional, se alcanzó la cifra de 14.15 millones de toneladas, lo que supuso un descenso del 1.2% respecto al año anterior, 2015 (IECA 2016).

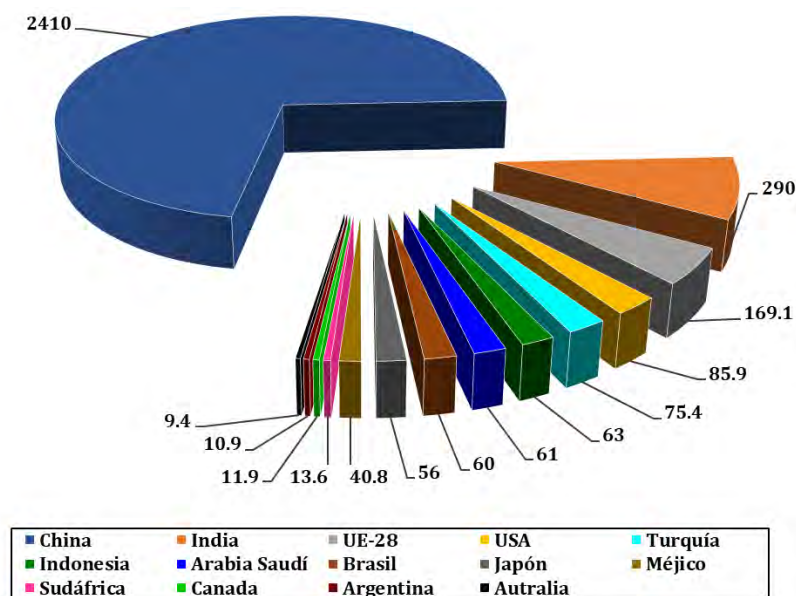


Figura 1.6 Producción mundial de cemento (millones de toneladas) en 2016 (datos obtenidos de CEMBUREAU) (CEMBUREAU 2017b)

No se debe olvidar que el sector de la construcción representa uno de los mayores emisores de gases de efecto invernadero. Concretamente dos de los principales materiales de construcción (cemento y acero) representaron aproximadamente el 15% del total de las emisiones de CO₂ europeas en el 2012 (van Ruijven et al. 2016). En el proceso de fabricación de cemento, se emiten alrededor de 900 kg de CO₂ por cada tonelada de cemento producido, lo cual contribuye alrededor de un 5% – 7% de las emisiones de CO₂ globales (Benhelal et al. 2013). Desde 1990 al 2006, la emisiones de CO₂ se triplicaron, llegando a emitirse aproximadamente 1.88 billones de toneladas en el 2006, y según las previsiones, estas emisiones van a ir creciendo, estimándose que para el año 2050 alcanzarán los 2.34 billones de toneladas (Benhelal et al. 2013).

Las fuentes de emisión de CO₂ en la fabricación de cemento se muestran en la

Figura 1.7, siendo las responsables principales, la combustión de combustibles y la calcinación de las materias primas (principalmente descomposición de CaCO₃ y MgCO₃ en CaO y MgO), en comparación con otras fuentes como el uso de electricidad y los sistemas de transporte (Ishak and Hashim 2015). De manera que aproximadamente el 83% – 90% del CO₂ es emitido en la etapa de tratamiento térmico del crudo- Clinkerización (Imbabi et al. 2012; Ishak and Hashim 2015). El restante 10% – 17% se debe a las emisiones indirectas de CO₂ relacionadas con el transporte de materias primas, el transporte del producto terminado y la energía eléctrica consumida en las instalaciones (Benhelal et al. 2013; Imbabi et al. 2012; Ishak and Hashim 2015)

Dentro del tratamiento térmico del crudo- clinkerización, el 37% – 40% del CO₂ emitido procede de la combustión de combustibles fósiles necesarios para alcanzar la temperatura de sinterización del clínker (~ 1450°C) y alrededor de un 46% – 50% es procedente de las reacciones químicas producidas en la clinkerización (descomposición del CaCO₃ y MgCO₃) (Benhelal et al. 2013; Ishak and Hashim 2015). En la Tabla 1.6, se muestra el porcentaje de CO₂ emitido para cada una de las fuentes de emisión que se producen durante el proceso de fabricación de cemento.

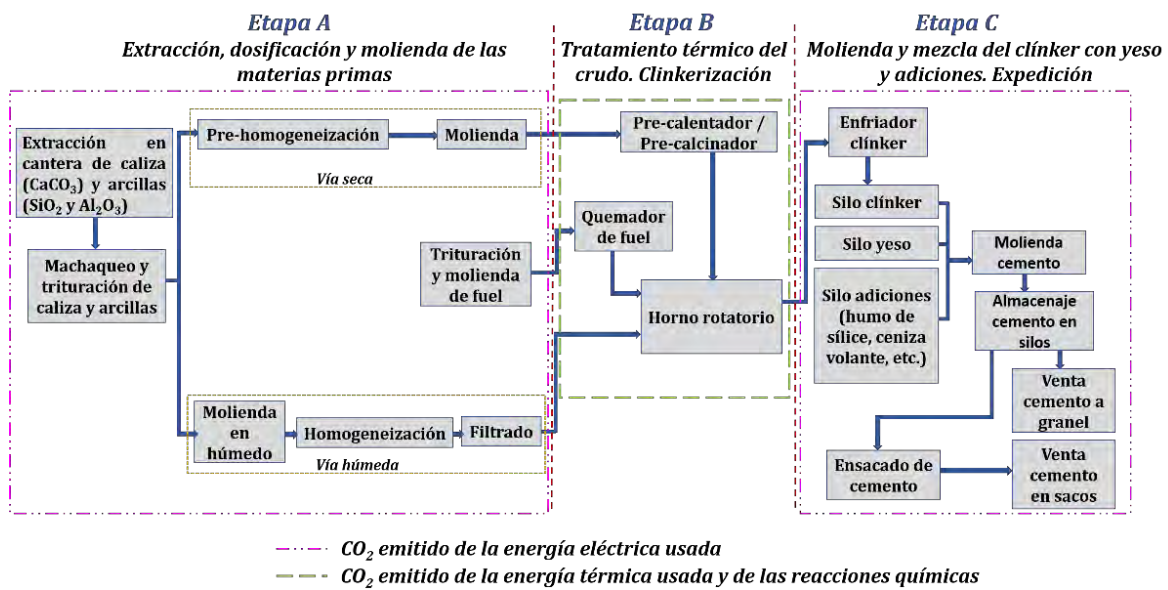


Figura 1.7 Distribución de las emisiones de CO₂ en la fabricación de cemento

Tabla 1.6 Fuentes de emisión de CO₂ durante el proceso de fabricación de cemento. Basada y modificada de Ishak y Hashim (Ishak and Hashim 2015)

Etapa principal	Etapa secundaria	Emisiones de CO ₂ (%)
Preparación de materias primas - Etapa A	Extracción en cantera y machaqueo	1.22
	Molienda	1.45
	-	2.67

Tabla 1.6. (Continuación tabla página anterior)

Etapa principal	Etapa secundaria	Emisiones de CO₂ (%)
Tratamiento térmico del crudo-Clinkerización - Etapa B	Combustión de combustibles	36.83
	Reacciones químicas	46.28
	-	83.11
Etapa final - Etapa C	Molienda	4.13
	Mezcla (adiciones)	5.41
	Transporte	4.34
	-	13.88

Adicionalmente, se debe considerar que las emisiones de CO₂ también dependen del tipo de combustible (carbón, gas natural, coque de petróleo, combustibles alternativos derivados de residuos, etc.) y el proceso (vía seca o húmeda) aplicado en la fabricación del cemento (Imbabi et al. 2012). En la Tabla 1.7 se muestran las emisiones de CO₂ en kg por kg de cemento producido para varios combustibles y varias relaciones clínker/cemento (asumiendo, que la electricidad usada es 0.38 MJ/kg de clínker, el factor de emisión promedio de CO₂ de la producción de electricidad es 0.22 kg/MJ, el combustible usado es de 3.35 MJ/kg y de 5.4 MJ/kg de clínker para vía seca y húmeda, respectivamente) (Imbabi et al. 2012). Además, debe tenerse en cuenta que estos valores son estimaciones optimistas ya que estos valores asumen que no se asocia ninguna emisión a las adiciones como escorias o cenizas volantes (Imbabi et al. 2012).

Tabla 1.7 Emisión de CO₂ en kg por kg de cemento fabricado para un proceso de producción por vía seca y vía húmeda, usando varios tipos de combustible y varias relaciones clínker/cemento el proceso de fabricación de cemento. Basada y modificada de Imbabi et al. (Imbabi et al. 2012)

Proceso de fabricación	Tipo de combustible	Relación clínker/cemento		
		55	75	95
Proceso vía seca	Carbón	0.55	0.72	0.89
	Petróleo	0.50	0.66	0.81
	Gas	0.47	0.61	0.75
	Residuos	0.36	0.47	0.57
Proceso vía húmeda	Carbón	0.67	0.88	1.09
	Petróleo	0.59	0.77	0.95
	Gas	0.53	0.69	0.90
	Residuos	0.36	0.47	0.57

La industria cementera, además de caracterizarse por las elevadas emisiones de CO₂ estudiadas anteriormente, se caracteriza por conllevar paralelamente un elevado consumo de recursos naturales. En este contexto, la industria cementera se plantea hacer frente a la reducción de las emisiones de CO₂ y la disminución de recursos naturales desde varias líneas de actuación (ver Figura 1.8): i) mejora de la eficiencia de los recursos, esto es a partir de la sustitución de materias primas alternativas en la fabricación de clínker, así como la disminución de carbón como combustible principal, implementado el uso de combustibles alternativos ; ii) incremento de la eficiencia energética, esto es reducción de las emisiones de CO₂ durante la fabricación de clínker como consecuencia de la mejora de la eficiencia energética en las fábricas de cemento. Esta estrategia incluye una mejora en los hornos, molinos, etc.; iii) Reducción del contenido de clínker en el cemento, mediante el empleo de adiciones, de manera que se disminuyen de forma importante las emisiones de CO₂ ya que el proceso de clinkerización es una de las etapas fundamentales donde se genera el CO₂ y iv) otras que corresponden con desarrollo de hormigones sostenibles. A continuación, se van a describir estas líneas de actuación.

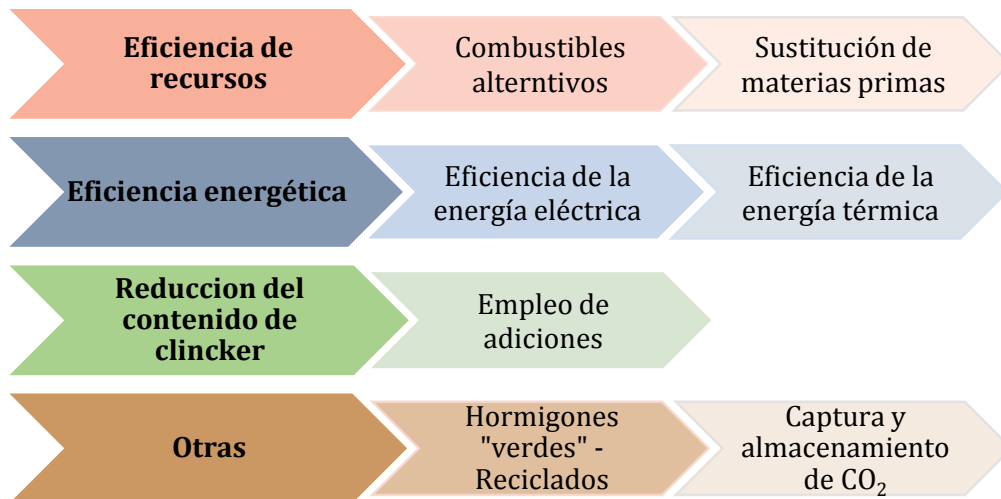


Figura 1.8 Líneas de actuación para implantar una economía de bajo carbono. Basada y modificada de (CEMBUREAU 2013)

Respecto a la línea de actuación de la *eficiencia de los recursos*, se puede dividir en dos grandes categorías. La primera categoría dentro de esta línea de actuación es la sustitución de materias primas en la fabricación de cemento que consiste en la incorporación de residuos en el crudo o harina cruda que se va a introducir en el horno rotatorio para posteriormente realizar la clinkerización y obtener el clínker. Existen diversos trabajos en los que se ha empleado diferentes tipos de residuos como materia prima alternativa en la fabricación de cemento. Varios de ellos emplean las cenizas de los residuos sólidos municipales (MSWI), indicando que su utilización es posible realizando un tratamiento previo de las MSWI. De acuerdo a Shih et al. (Shih et al. 2003), el tratamiento debe consistir en un tamizado, una molienda y una separación magnética para eliminar el contenido de metálicos, sales y escombros que existen en las cenizas de MSWI y de acuerdo a Pan et al. (Pan et al. 2008) se debe realizar un lavado

primero de las MSWI con agua y luego con ácido para eliminar los cloruros que pueden causar problemas de corrosión en el horno rotatorio de la fábrica de cemento para que pueden ser empleados como sustitutos de los materiales arcillosos de partida en la fabricación de cemento. También se han empleado las escorias de acero que son un subproducto de la conversión de hierro en la industria del acero en la elaboración de la harina cruda para la producción de clínker de cemento portland, observándose que su incorporación en un 10.5% y aplicando una temperatura de clinkerización de 1450 °C conduce a un clínker mineralógicamente similar al clínker del cemento portland ordinario (Tsakiridis et al. 2008). Además, este nuevo clínker fue testado desde el punto de vista de la resistencia mecánica en morteros, el tiempo inicial y final de fraguado así como la estabilidad de volumen, observándose que era similar a si se empleaba el clínker del cemento portland ordinario (Tsakiridis et al. 2008). También se han estudiado las escorias de cobre, cuyas características químicas y hacen posible su utilización en el proceso de fabricación de clínker portland como sustituto parcial de los minerales de sílice y hematita en el crudo (Medina et al. 2006).

Otro residuo estudiado para la elaboración de la harina cruda en la producción de clínker de cemento portland, son los lodos rojos que son un residuo de lixiviación alcalina, que se obtiene de la bauxita durante el proceso Bayer para la producción de alúmina. Los resultados de los análisis químicos y mineralógicos, así como el examen microscópico, mostraron que su uso no afectaba las características mineralógicas del clínker de cemento portland producido de esta manera. A su vez, se estudió el nuevo clínker determinando la capacidad de molienda, el tiempo de fraguado, la resistencia a compresión y la estabilidad de volumen, observándose que la adición del lodo rojo no afecta negativamente la calidad del cemento producido (Tsakiridis et al. 2004)

Dentro de esta categoría también se ha estudiado la posibilidad del empleo de los siguientes residuos: i) lodos de depuradora (Chen et al. 2010; Pan et al. 2004); ii) hormigón celular (Schoon et al. 2013); iii) los finos generados a partir de la producción de áridos reciclados (Schoon et al. 2015) o iv) cenizas silico-aluminosas de cenicero (SABA) derivadas de la combustión de carbón bituminoso de plantas eléctricas (Tsakiridis et al. 2016).

La segunda categoría dentro de la línea de actuación de la eficiencia de los recursos se encuentra el uso de combustibles alternativos. En general, los combustibles fósiles tales como el carbón, el coque de petróleo y el gas natural son los que proporcionan la energía térmica necesaria en la industria cementera. Sin embargo, la industria cementera se ha centrado en la oportunidad de la sustitución de estos combustibles fósiles por combustibles alternativos debido en cierta manera al hecho de los altos precios de los combustibles fósiles, la limitación de la cantidad de residuos fósiles disponibles, así como las preocupaciones medioambientales que conllevan su uso (Rahman et al. 2013). Los combustibles alternativos conllevan todos aquellos combustibles no fósiles, así como los residuos procedentes de otras industrias incluyendo entre ellos los neumáticos fuera de uso, plásticos, residuos de biomasa (harinas

cárnicas animales, madera de poda, residuos vegetales de la industria alimentaria), aceites, etc. Destacar que con esta actuación se reduce el volumen de residuos enviados a vertedero, así como se reduce las emisiones de CO₂ al sustituir el carbón como combustible fósil principal, disminuyendo a la vez el consumo de recursos no renovables.

En la Figura 1.9-(a) se muestra la evolución en el uso de combustibles alternativos, observándose en el 2016 que el porcentaje de energía obtenida por los combustibles alternativos constituyeron el 44% del total de combustibles utilizados en toda Europa, ahorrando alrededor de 6.7 Mt de carbón y evitando 18Mt de emisiones de CO₂ cada año. Sin embargo, en 1990 el porcentaje de energía obtenida por combustibles alternativos no superó el 2% (CEMBUREAU 2017a). El porcentaje de sustitución de combustibles alternativos por países europeos entre el 2005 al 2015 se muestra en la Figura 1.9-(b), observándose un incremento para la media de los países de la UE - 27 o 25 con el tiempo. De acuerdo a los datos ofrecidos por Rahman (Rahman et al. 2013) en cuanto al porcentaje de sustitución de combustibles alternativos en el 2005, la gran mayoría de los países europeo están muy por delante en el uso de combustibles alternativos que el resto del mundo, ya que por ejemplo Estados Unidos, Japón y Australia sólo cuentan con porcentajes del 8%, 10% y 6%, respectivamente.

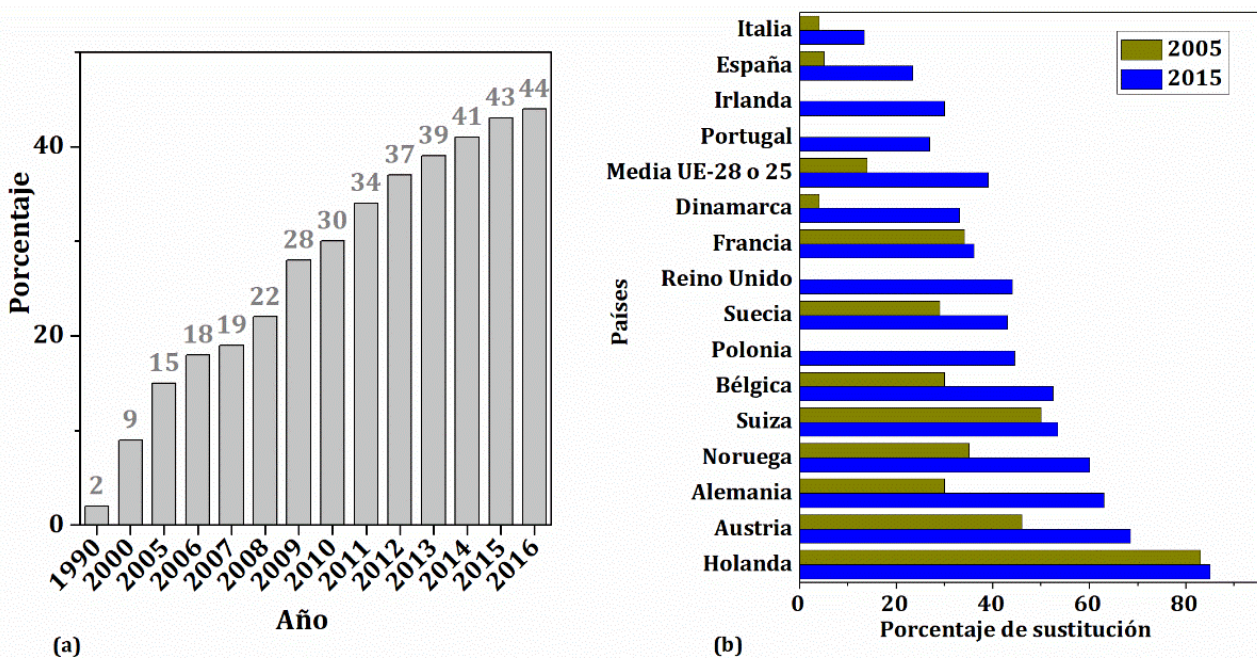


Figura 1.9 (a) Porcentaje de energía obtenida del uso de combustibles alternativos (Basada y modificada de (CEMBUREAU 2017a)) y (b) Distribución del uso de combustibles fósiles por países (Datos obtenidos de (IECA 2016)).

Los principales combustibles fósiles empleados en Europa en el 2014 son los plásticos y los neumáticos fuera de uso, suponiendo aproximadamente un 57% del total (ver Figura 1.10). En 2016, la industria cementera ha utilizado más de 787.000 toneladas de combustibles recuperados, cantidad que equivale a

más de 394.000 toneladas de petróleo, un 25% de la energía consumida por los hornos rotatorios en la fabricación de clínker

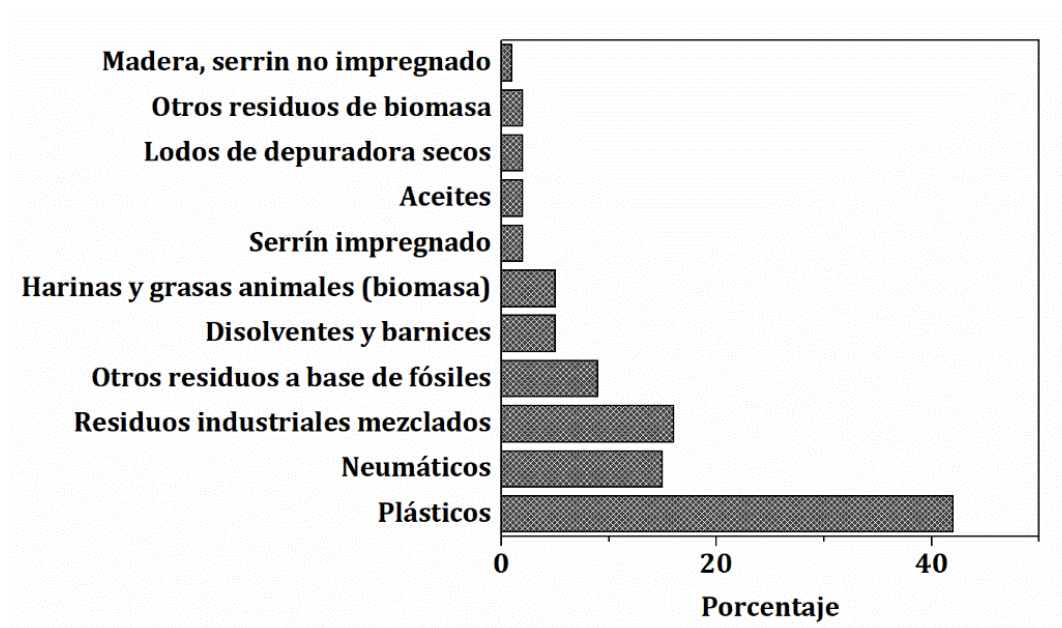


Figura 1.10 Tipos de combustibles fósiles utilizados en Europa en el año 2014. Basada y modificada de CEMBUREAU (CEMBUREAU 2016)

Finalmente indicar, que para el año 2050 se estima el siguiente consumo de combustibles según el estudio de Supino et al. (Supino et al. 2016): 40% procederá de fuentes tradicionales como el carbón (30%) y el coque de carbono (10%), mientras que el 60% restante procederá de combustibles alternativos (incluyendo un 40 % originario de biomasa). Este nuevo escenario se traducirá en una reducción de las emisiones de CO₂ en un 27%.

La utilización de residuos en las plantas cementeras como combustibles alternativos presenta las siguientes ventajas a modo de resumen: i) evitar el depósito de residuos en vertederos; ii) recuperar la energía que contienen dichos residuos aprovechando su poder calorífico; y iii) reducir las emisiones de gases de efecto invernadero al sustituir combustibles fósiles por materiales que hubieran sido incinerados o depositados en vertederos.

En cuanto a la línea de actuación referente a la *eficiencia energética*. Esta línea de actuación se divide en dos grupos. El primer grupo hace referencia a la eficiencia de la energía térmica que fundamentalmente se centra en la mejora de los hornos empleados en el proceso de clinkerización, y la eficiencia de los sistemas enfriadores de clínker. Dentro de la vertiente que tiene que ver con la mejora del horno empleado en la clinkerización, una medida es el empleo de mejores materiales refractarios en el horno (Ishak and Hashim 2015). Otra medida consiste en la mejora de la tecnología aplicada en el horno, por ejemplo la adición de un pre-calcinador, el cual aumentará la capacidad de la planta, al tiempo que reduce el consumo específico de combustible y reduce las emisiones de NO_x (debido a las menores temperaturas

de combustión en el pre-calcinador) (Ishak and Hashim 2015; Worrell and Galitsky 2008). Otra mejora de la tecnología consiste en aumentar el número de ciclones cuando se emplea un pre-calentador del tipo torre de ciclones, así cuando la fábrica de cemento sólo consta de un horno rotatorio largo, la energía térmica consumida es de 4.60 GJ/t clínker, y cuando consta además con un pre-calentador formado por un único ciclón, la energía térmica consumida disminuye a 4.18 GJ/t clínker, y si se incrementa el número de ciclones disminuye aún más la energía térmica consumida (3.77 GJ/t clínker y 3.55 GJ/t clínker para 2 y 4 ciclones, respectivamente) (Madloul et al. 2013). En cuanto a la eficiencia del enfriador de clínker, como se vio en el punto de la fabricación de cemento, existen diversos tipos, siendo el más efectivo el enfriador de tipo parrilla de acuerdo (Ishak and Hashim 2015).

Evidentemente otra mejora de la eficiencia energética reside en el tipo de proceso o vía empleado en la fabricación de cemento, ya que el proceso por vía húmeda es el menos eficiente energéticamente, mientras que el proceso por vía seca es el más eficiente, tal y como indican los datos de la energía consumida por tonelada de clínker de cemento portland mostrados previamente en la Tabla 1.3. De acuerdo a Benhelal et al. (Benhelal et al. 2013) es posible salvar casi un 50 % de la energía requerida y reducir un 20% las emisiones de CO₂ con el reemplazo de un proceso por vía húmeda en la fabricación de cemento por el de vía seca. Sin embargo, cabe destacar que el cambio de tecnología de un proceso por vía húmeda a vía seca tuvo su apogeo en la década de 1973 debido a la crisis del petróleo que forzó a la industria del cemento a reducir la demanda del petróleo mejorando la eficiencia energética del proceso de fabricación del cemento con el desarrollo de nuevas tecnologías según Gartner (Gartner 2004), mientras que en la actualidad la inversión necesaria para la transformación del horno no es una política en desarrollo por parte de la industria cementera europea porque el coste en la construcción de una nueva planta de cemento equivale a los ingresos de tres años de actividad de la planta, lo cual conduce a un periodo de amortización de 30-50 años (Habert et al. 2010).

La otra categoría referente a la línea de actuación de la eficiencia energética es la eficiencia de la energía eléctrica. En ella se hace referencia a la sustitución de molinos de bolas menos eficientes por otros molinos más eficientes como los molinos de rodillos verticales (VRMs) o los molinos de rodillos horizontales (HRMs), así como la mejora en el sistema de transporte, utilización de un puente aéreo, un ascensor, etc. (Ishak and Hashim 2015)

La línea de actuación referente a la *reducción del contenido de clínker*, se basa en el empleo de materiales suplementarios cementantes o adiciones. Se debe señalar que la industria cementera puede embeber un gran volumen de residuos procedentes de otras actividades industriales para el diseño de nuevos cementos sustituyendo parte del clínker por estos residuos. En cuanto a los residuos industriales (humo de sílice, ceniza volante, escoria de horno alto, puzolanas, etc.) que se encuentra recogidos dentro de la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c) se ha observado un alto consumo en los años comprendidos entre el 2004-2007, produciéndose un descenso en el año 2013 tal y como se muestra en la Figura 1.11 (San Juan

2016). En el año 2015, la utilización de estas nuevas materias primas se sitúa en un 5.3 wt% del total de materias primas empleada en la fabricación del cemento (IECA 2017).

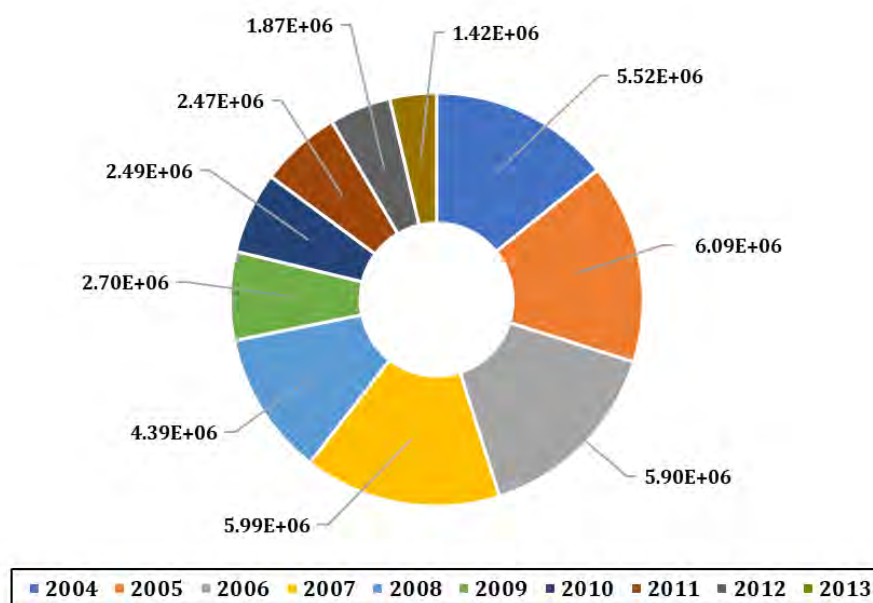


Figura 1.11. Evolución de la sustitución de clínker en la industria cementera española (toneladas) (San Juan 2016)

El estudio de la reducción del contenido de clínker mediante el empleo de otras adiciones que no se encuentran recogidas en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c) será abordado en el punto 1.5.2.

La última línea de actuación que hace referencia a *otras*, consiste por ejemplo en el diseño de hormigones “verdes”. Estos hormigones hacen referencia al concepto de hormigones que sean formulados y usados de acuerdo a conseguir un menor impacto medio ambiental en todas las fases del ciclo de vida de una estructura de hormigón, las cuales incluyen: extracción de materias primas, producción de hormigón, transporte y puesta en obra de la estructura, mantenimiento y demolición y reciclado (Darntoft et al. 2008). En este contexto entra en juego el papel de los hormigones reciclados en los cuales se ha sustituido el árido natural por árido reciclado de hormigón, cerámico o mixto. El uso de áridos reciclados (RA) derivados de los residuos de la construcción y demolición (RCD) es una alternativa atractiva para reemplazar los áridos naturales, ya que el empleo de residuos de hormigón como RA podría significar una reducción del 60% de las fuentes de caliza así como una reducción de las emisiones de CO₂ de alrededor de 15-20% (Xiao et al. 2012). Por tanto, la utilización de estos RA tiene una relevancia en la conservación de las fuentes agotables, la protección del medioambiente y en el desarrollo de una industria de construcción sostenible (Guo et al. 2018). Destacar que dentro de los RA procedentes de los RCD, los áridos procedentes del machaqueo del hormigón son los únicos que en la actualidad se encuentran recogidos en distintas normativas internacionales, así como a nivel nacional en la Instrucción Española de Hormigón Estructural – EHE-08 (Comisión Permanente del Hormigón 2008).

Dentro de esta línea de actuación se encuentra también, las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC). Para que sean aplicadas estas tecnologías se debe obtener una concentración elevada y pura de CO₂. Por este motivo, los sistemas de captura tienen como objetivo la obtención de una corriente concentrada de CO₂ preparada para su transporte y almacenamiento permanente. Estos sistemas incluyen un proceso de separación de gases a gran escala que acaban generando una corriente pura concentrada de CO₂. Los sistemas de captura de CO₂ se pueden clasificar en: i) Pre-combustión, ii) Oxidación parcial y total y iii) Post-combustión. La primera y última técnica no se puede aplicar a la industria cementera, sin embargo, la segunda técnica está intentando ser aplicada por la industria cementera, para ello se está investigando la combustión con aire enriquecido en oxígeno como comburente. La principal ventaja de las tecnologías de la oxidación es el ahorro energético que se logra gracias a la ausencia de nitrógeno, que en el proceso de combustión tradicional absorbe gran cantidad del calor generado, de manera que con esta tecnología esta energía ahorrada se emplea en la sinterización de los materiales, lo cual aumenta la capacidad del horno, un 1% por cada 1% de enriquecimiento de oxígeno (2.0 a 2.8 toneladas de clínker por cada tonelada de oxígeno). Al mismo tiempo con esta tecnología se reduce el uso de combustible entre 6% a 8% kcal/kg por cada 1% de enriquecimiento de oxígeno. Sin embargo, también tiene actualmente desventajas, como un aumento de la temperatura en la zona de quemado que puede dificultar el mantenimiento del revestimiento de la zona de quemado y la necesidad de disponer de grandes volúmenes de oxígeno que suponen un incremento del coste de producción (Bartolomé et al. 2011). Finalmente indicar que, gracias a la aplicación de las líneas de actuación indicadas anteriormente, la industria cementera ha reducido las emisiones de CO₂ por tonelada de cemento en un 8.2% entre 1990 y 2010. Asimismo, la implementación de las mismas permitirá pasar de las 170 Mt CO₂ en 1990 a 34 Mt CO₂ en el año 2050 (CEMBUREAU 2013).

1.5. ESTADO DEL ARTE DE LAS ADICIONES EN EL DISEÑO DE CEMENTOS

1.5.1. Adiciones normalizadas y clasificación de los cementos comunes

Los 27 cementos comunes existentes en el mercado se encuentran recogidos en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c). En ella se indica las adiciones que pueden ser incorporadas en el cemento, ya sean mezcladas o independientemente y en qué porcentaje se pueden incorporar. Los tipos de adiciones recogidas son escoria de horno alto (S), humo de sílice (D), puzolana natural (P), puzolana calcinada (Q), ceniza volante silíceo (V), ceniza volante calcárea (W), esquisto calcinado (T) y caliza (L o LL). La diferencia entre caliza L o LL es el contenido de carbono orgánico total que debe ser menor de 0.20 % y de 0.5 para LL y L, respectivamente). A continuación, se va a dar una breve pincelada de las características de estas adiciones.

- **Escoria granulada de horno alto.** Se caracteriza por tener una composición química constituida fundamentalmente por SiO₂, CaO, MgO y Al₂O₃ juntos con otros compuestos en pequeñas cantidades,

debiendo cumplir que $2/3$ de su masa esté constituida por $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$ y que la relación $[(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] > 1.0$. En la Tabla 1.8 se muestra la composición química que pueden presentar las escorias de horno alto de acuerdo a diferentes autores. Mineralógicamente presenta tanto fases vítreas como cristalinas y esencialmente consiste en silicatos y aluminosilicatos cálcico y otras fases. Esta adición presenta características hidráulicas, esto es, presentan propiedades conglomerantes, endurece por sí misma cuando es amasada con agua. De acuerdo a Cheron and Lardinois (Siddique and Khan 2011), el índice de actividad hidráulica se define como:

Índice de actividad hidráulica = $(\text{CaO} + 1.4\text{MgO} + 0.56\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ y está comprendido entre 1.65 y 1.85.

Tabla 1.8 Composición química de varias muestras de escorias de horno alto (Siddique and Khan 2011)

Composición (wt%)	(Tasong et al. 1999)	(Oner and Akyuz 2007)	(Shi et al. 2009)
SiO_2	35.34	39.18	36.39
Al_2O_3	11.59	10.18	13.76
CaO	41.99	32.82	30.13
Fe_2O_3	0.35	2.02	2.44
MgO	8.04	8.52	9.36
MnO	0.45	-	-
S_2	1.18	-	-
SO_3	0.23	-	1.30

- **Humo de sílice.** Es un producto sub-industrial obtenido de la industria de la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio. Debe contener al menos un 85% de sílice amorfa y un contenido en Si elemental menor de 0.4 wt%. En la Tabla 1.9 se muestra la composición química de diferentes muestras de humo de sílice. Esta adición presenta propiedades puzolánicas (Sánchez de Rojas et al. 1999), considerando las propiedades puzolánicas para aquellos materiales compuestos generalmente por sílice y alúmina que por sí solos no poseen valor cementante cuando son amasados con agua. Sin embargo, finamente molidos y en presencia de agua reaccionan con la portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, originada por la hidratación de los silicatos presentes en el clínker dando lugar a compuestos con propiedades cementantes (Hewlett 1998). Estos compuestos con propiedades cementantes son silicatos cálcicos hidratados similares a los formados en la hidratación del cemento (Siddique and Khan 2011).

Tabla 1.9 Composición química de diferentes muestras de humo de sílice (Siddique and Khan 2011)

Composición (wt%)	Sandvik and Gjørv	Hooton and Titherington	Yazici
SiO_2	92.1	96.65	92.26
Al_2O_3	0.5	0.23	0.89

Tabla 1.9. (Continuación tabla página anterior)

Composición (wt%)	Sandvik and Gjorv	Hooton and Titherington	Yazici
CaO	0.5	0.31	0.49
Fe ₂ O ₃	1.4	0.07	1.97
MgO	0.3	0.04	0.96
K ₂ O	0.7	0.56	1.31
Na ₂ O	0.3	0.15	0.42
SO ₃	-	0.17	0.33

El humo de sílice dentro del ámbito de la investigación de los materiales cementantes se conoce también como microsílíce o humo de sílice condensado.

- **Puzolanas.** Estos materiales presentan propiedades puzolánicas como se han definido anteriormente para el humo de sílice. Existe dos tipos de puzolanas, las puzolanas naturales y las calcinadas (Hewlett 1998; San Juan 2010).
 - **Puzolanas naturales:** son aquellas que no requieren ningún tratamiento salvo la molienda para presentar sus propiedades. Estas a su vez se pueden clasificar nuevamente en función de su origen:
 - i. Volcánico: tobas, zeolitas o puzolanas
 - ii. No volcánico: rocas opalinas o tierras de diatomeas
 - iii. Mixto: gaize
 - **Puzolanas artificiales:** son aquellas que proceden de la modificación química o estructural de materiales que originariamente no tienen o poseen débiles propiedades puzolánicas. Clasificadas como:
 - i. Puzolanas naturales (bauxitas) tratadas térmicamente para alcanzar las propiedades puzolánicas.
 - ii. Subproductos industriales (humo de sílice o cenizas volantes)
 - iii. Materiales no normalizados (lodos de papel calcinados, caña de azúcar calcinada, cenizas de cáscara de arroz, etc.) (Frías et al. 2017).
- **Ceniza volante.** Se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados con carbón pulverizado (UNE 2011c). Las cenizas volantes producidas en las plantas de energía térmica son materiales variables debido a: i) tipo y composición mineralógica del carbón, existiendo cuatro tipos de carbón (antracita, bituminoso, sub-bituminoso y lignita); ii) grado de pulverización del carbón; iii) tipo de horno y condiciones de oxidación y iv) manera en la cual la ceniza volante es recogida y almacenada antes de su uso (Siddique and Khan 2011). Por tanto, la composición química de las cenizas volantes es variable, pero está constituida sustancialmente por SiO₂, (tanto amorfo como cristalino), Al₂O₃, CaO y Fe₂O₃.

Existen dos tipos de ceniza volante, la ceniza volante silíceo y calcárea. Independientemente del tipo, según la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c), la pérdida por calcinación determinada de acuerdo a la norma UNE EN 196-2 (UNE 2014) debe encontrarse dentro de alguno de los siguientes límites: i) 0 a 5 wt%; ii) 2.0 a 7.0 wt%; y iii) 4.0 a 9.0 wt%.

- o **Ceniza volante silíceo.** Es un polvo fino de partículas esféricas, cuya composición química consta básicamente se sílice reactiva, Al_2O_3 , Fe_2O_3 y otros óxidos en menor proporción. Debe cumplir que el contenido de CaO reactivo no sea superior al 10.0 wt% y la cal libre no debe exceder el 1.0 wt%. Se permite un contenido superior al 1.0 wt% para la cal libre siempre y cuando cumpla con el requisito de estabilidad de volumen según la norma EN 196-3 para una pasta formada por un 30 wt% de ceniza volante silíceo y un 70 wt% de CEM I. Esta adición se caracteriza por presentar propiedades puzolánicas.
- o **Ceniza volante calcárea.** A diferencia de la ceniza volante silíceo, la calcárea puede presentar propiedades hidráulicas además de puzolánicas. Su composición química consta principalmente de CaO reactivo, SiO_2 reactivo, Al_2O_3 , Fe_2O_3 y otros óxidos en menor proporción. El requisito que debe cumplir para ser considera ceniza volante calcárea es un porcentaje en peso de óxido de calcio reactivo $\geq 10\%$. Además, para CaO reactivo en el rango de 10 a 15 wt%, el contenido en SiO_2 reactivo deber ser del 25 wt%.

En la Tabla 1.10 se muestra la composición química expresada en porcentaje en peso de óxidos de diferentes muestras de ceniza volante.

Tabla 1.10 Composición química de diferentes muestras de ceniza volante. Basada y modificada de Durdzinński (Durdziński)

C (wt%)	Ceniza volante silíceo				Ceniza volante calcárea	
	(Deschner et al. 2012)	(Schöler et al. 2015)	(Ward and French 2006)	(Luxan et al. 1989)	(Durdziński et al. 2015)	
SiO_2	50.9	56.8	67.0	51.2	20.7	33.6
Al_2O_3	24.7	26.0	24.8	30.8	5.5	18.2
CaO	3.7	3.2	1.0	3.0	65.7	26.5
Fe_2O_3	7.3	5.1	3.1	6.4	2.7	6.4
MgO	1.8	1.3	0.6	1.9	1.5	6.4
K_2O	3.9	2.5	1.6	n.d.	0.4	0.4
Na_2O	0.9	0.3	0.6	n.d.	0.2	1.9
SO_3	0.4	0.1	0.1	0.4	2.6	2.2
Otros	2	1.8	1.2	n.d.	-	-
LOI*	3.5	2.1	n.d.	5.7	n.d.	n.d.

Nota. – C: Composición; n.d.: Datos no disponibles; LOI: Pérdida de peso por calcinación a 1000 °C

La composición química de las cenizas volante en base al tipo de carbón empleado se presenta en la Tabla 1.11. Se puede observar que las cenizas volantes procedentes del carbón tipo bituminoso presentan bajo contenido en óxido de calcio y suele tener naturaleza puzolánica mientras que las cenizas ricas en óxido de calcio proceden de carbón sub-bituminoso y lignitas y generalmente presentan propiedades conglomerantes (Ahmaruzzaman 2010; Luxan et al.1989)

Tabla 1.11 Composición química de diferentes cenizas volante en función del tipo de carbón quemado (Ahmaruzzaman 2010)

Composición (wt%)	Bituminoso	Sub-bituminoso	Lignitas
SiO ₂	20-60	40-60	15-45
Al ₂ O ₃	5-35	20-30	10-25
CaO	1-12	5-30	15-40
Fe ₂ O ₃	10-40	4-10	4-15
MgO	0-5	1-6	3-10
K ₂ O	0-3	0-4	0-4
Na ₂ O	0-4	0-2	0-6
SO ₃	0-4	0-2	0-10
LOI	0-15	0-3	0-5

- **Caliza.** Son consideradas generalmente como adiciones inertes, de manera que finamente molidas se comportan como filler, acelerando las reacciones de hidratación, particularmente la del C₃S (Calleja 1983). Sin embargo, no está claro si pueden tener una cierta reactividad a través de su reacción con la alúmina disponible en el medio (Lothenbach et al. 2008; Matschei et al. 2007). Asimismo, según la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c), la caliza debe cumplir con algunos requisitos como el contenido de CaCO₃ calculado a partir del CaO que debe ser ≥ 75 wt% y el contenido de arcilla que no debe exceder de 1.20 g/100 g, calculado con el método de azul de metileno según la norma UNE EN 933-9 (UNE 2010b) para una caliza finamente molida (5000 cm²/g).
- **Esquisto calcinado.** Contiene fases del clínker, principalmente CS₂ y CA, además de grandes cantidades de óxidos reactivos como el SiO₂, así como pequeñas cantidades de CaO libre, sulfato de cálcico. Esta composición las confiere propiedades hidráulicas y puzolánicas.

En la Figura 1.12 se muestran los 27 productos de la familia de los cementos comunes, expresándose el contenido en porcentaje en peso de los componentes principales. Los 5 tipos de cementos principales son:

- **CEM I:** Constituidos por al menos el 95 % de clínker.
- **CEM II:** Con un contenido de adiciones entre el 6% y 20% o entre el 21% y el 35 %, para todas las adiciones excepto para el humo de sílice que sólo se permite entre el 6 y 10%, encontrándose el

cemento portland con escoria, cemento portland con humo de sílice, cemento portland con puzolana, cemento portland con ceniza volante, cemento portland con esquistos calcinados y cemento portland con caliza.

Dentro de este grupo también se encuentra el cemento portland compuesto en el que se pueden mezclas todas las adiciones en dos rangos de porcentaje (12-20% y 21-35%).

- **CEM III:** Cementos con un contenido escoria de horno alto entre 36% y 65%, entre 66% y 80% o entre 81% y 95%.
- **CEM IV:** Cementos puzolánicos con un contenido de humo de sílice, cenizas volantes o puzolanas entre el 11% y 35% o entre 36% y 55%.
- **CEM V:** Cementos compuestos constituidos por una mezcla de las diferentes adiciones (puzolana natural y calcinada y ceniza volante silíceas) entre el 18% y 30% o entre 31% y el 49%, y un porcentaje fijo de escoria de horno alto (18-30% o 31-49%).

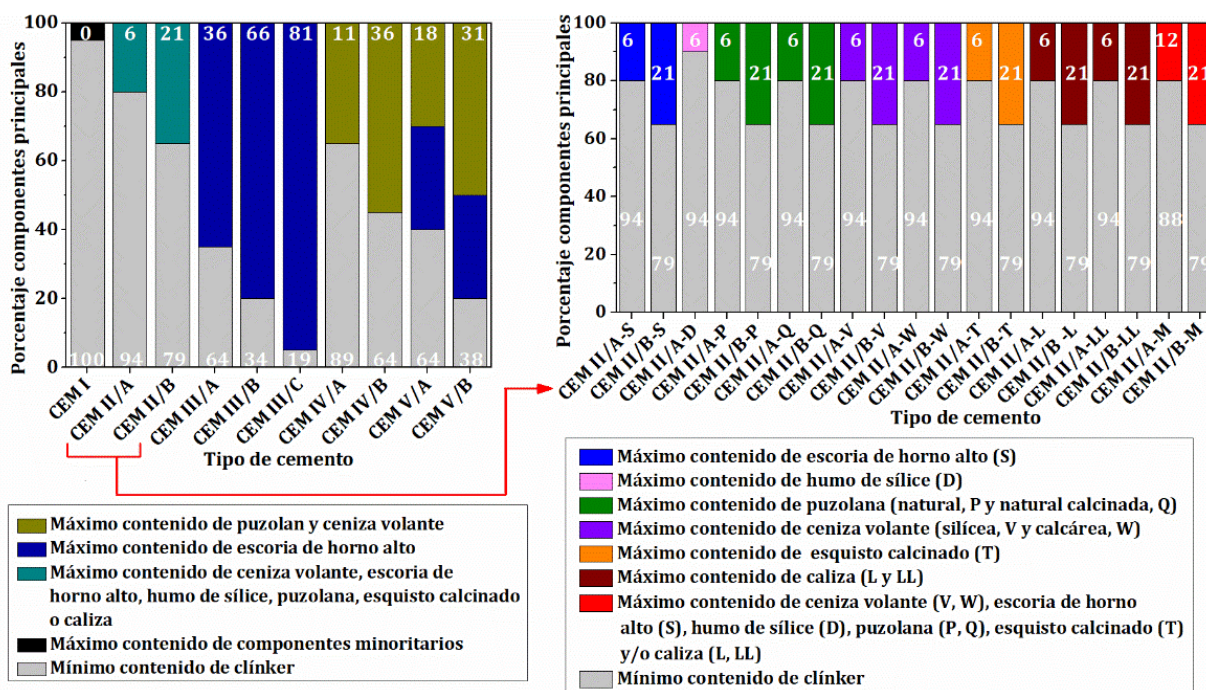


Figura 1.12 Los 27 productos de la familia de los cementos comunes. La composición se presenta en porcentaje en peso. Los valores dados en blanco corresponden con el máximo contenido de clínker y el mínimo contenido de escoria de horno alto, humo de sílice, puzolana natural o calcinada, ceniza volante silíceas o calcárea, esquisto calcinado y/o caliza. El contenido de componentes minoritarios varía de 0 a 5 wt% para todos los cementos, igual que se muestra para el CEM I.

Asimismo, dentro de esta normativa, UNE EN 197-1 (UNE 2011c), se encuentran los siete productos de la familia de los cementos comunes resistentes a los sulfatos que son designados como SR y que se agrupan en 3 grupos:

- o **Cemento portland resistente a los sulfatos**

Existen tres tipos de cemento portland resistente a los sulfatos que deben cumplir los requisitos relativos al contenido de C_3A en el clínker y al contenido de sulfatos (ver Tabla 1.12).

Tabla 1.12 Requisitos de los cementos portland resistentes a los sulfatos

Tipo de cemento portland resistente a los sulfatos	Clase de resistencia	Contenido de C_3A en el clínker (wt%)
CEM I-SR 0	Todas las clases	= 0
CEM I-SR 3		≤ 3%
CEM I SR 5		≤ 5%
Tipo de cemento portland resistente a los sulfatos	Clase de resistencia	Contenido de sulfatos (expresado como SO_3)
CEM I-SR 0 CEM I-SR 3 CEM I SR 5	32.5 N	≤ 3.0%
	32.5 R	
	42.5 N	
	42.5 R	≤ 3.5%
	52.5 N	
	52.5 R	

- **Cemento de horno alto resistente a los sulfatos**
 - **CEM III/B - SR:** cemento con escoria de horno alto entre 66% – 80%, sin requisito de contenido de C_3A
 - **CEM III/C - SR:** cemento con escoria de horno alto entre 81% – 95%, sin requisito de contenido de C_3A
- **Cemento puzolánico resistente a los sulfatos**
 - **CEM IV/A - SR:** cemento puzolánico con un contenido de C_3A en el clínker ≤ 9% para todas las clases resistentes.
 - **CEM IV/B - SR:** cemento puzolánico con un contenido de C_3A en el clínker ≤ 9% para todas las clases resistentes.

Además, ambos tipos debe cumplir también que el contenido en sulfatos expresado como SO_3 sea ≤ 3.0% para las clases resistente: 32.5 N, 32.5 R y 42.5 N y ≤ 3.5% para las clases resistente: 42.5 R, 52.5 N y 52.5 R.

Finalmente, destacar que en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c) se definen los requisitos mecánicos, mediante la resistencia nominal de un cemento como la resistencia a compresión a los 28 días expresada en MPa y determinada según la norma UNE EN 196-1 (UNE 2018), estableciéndose tres clases de resistencia nominal: 32.5, 42.5 y 52.5. A su vez se define la resistencia inicial de un cemento como la resistencia a

compresión a 2 o 7 días también determinada de acuerdo a la norma UNE EN 196-1 y expresa en MPa, estableciéndose para cada clase de resistencia nominal tres clases de resistencia inicial que son: N (resistencia inicial ordinaria), R (resistencia inicial elevada) y L (resistencia inicial baja), siendo esta última clase de resistencia inicial solo aplicable a los CEM III. En la Tabla 1.13 se muestran estas clases de resistencia.

Tabla 1.13. Requisitos mecánicos de los cementos comunes establecidos en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c)

Clase de resistencia	Resistencia a compresión (MPa)			
	Resistencia inicial		Resistencia nominal	
	2 días	7 días	28 días	
32.5 L *	-	> 12.0	≥32.5	≤52.5
32.5 N	-	≥ 16.0		
32.5 R	≥ 10.0	-		
42.5 L *	-	≥ 16.0	≥42.5	≤62.5
42.5 N	≥ 10.0	-		
42.5 R	≥ 20.0	-		
52.5 L *	≥ 10.0	-	≥52.5	-
52.5 N	≥ 20.0	-		
52.5 R	≥ 30.0	-		

Nota. - *: clase de resistencia definida sólo para los cementos CEM III

En la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c) también se definen los cementos comunes de bajo calor de hidratación que son aquellos que no deben desarrollar un calor de hidratación superior a 270J/g a los 7 días o 41 h si se aplica método de ensayo establecido en la norma UNE EN 196-8 (UNE 2010a) o en la UNE EN 196-9 (UNE 2011b), respectivamente. Estos cementos se designan como LH.

Otros cementos que deben considerarse y que no vienen regulados en la normativa UNE EN 197-1 (UNE 2011c) son los siguientes:

- **Cementos resistentes al agua de mar:** designados como MR y definidos en las normas UNE 80303-2 (UNE 2017). Estos cementos deben contener entre el 5% y el 10% de C₃A y entre el 22% y el 25% de C₃A + C₄AF, dependiendo del tipo de cemento.
- **Cementos especiales de muy bajo calor de hidratación:** designados como VLH y definidos en la norma UNE EN 14216 (UNE 2015) que deben desarrollar un calor de hidratación ≤ 220 J/g a los 7 días o 41 horas en función de método de ensayo.

- **Cementos blancos:** designados como BL y definidos la norma UNE 80305 (UNE 2012). Son aquellos tipos y subtipos de los cementos comunes especificados en la norma UNE EN 197-1, que deben cumplir la característica adicional de blancura ($L^* \leq 85.0$), donde L es el valor de luminosidad según la escala CIELAB. Adicionalmente, estas tipologías de cementos se caracterizan por presentar bajos contenidos de Fe_2O_3 en su composición.

1.5.2. Adiciones no normalizadas procedentes de diversos residuos industriales

La evolución en la producción de cementos con adiciones normalizadas es mostrada en la Figura 1.13. En la misma se puede observar un descenso de la producción de CEM I (Argiz 2016) y un incremento del consumo de cemento con adiciones en Europa desde el año 2010 al 2014, principalmente del cemento tipo CEM II. Dentro de los CEM II, el que más se produce es el CEM II con caliza (CEM II/A-L, CEM II/B-L, CEM II/A-LL o CEM II/B-LL). Sin embargo, la disponibilidad de subproductos industriales como humo de sílice, escorias granuladas de horno alta, esquisto calcinado y cenizas volantes como adiciones normalizadas, puede no llegar a satisfacer las necesidades del crecimiento de la demanda de cemento con adiciones según algunos autores (Schneider et al. 2011). Otros autores (Scrivener et al. 2018b) también han indicado que el suministro de sustitutos de clínker, principalmente las ceniza volantes procedente de la combustión de carbono para la generación de energía eléctrica y la escoria de horno alto de adecuada calidad es bastante modesta en comparación con la producción total de cemento (CEMBUREAU 2012). Por ejemplo la disponibilidad global de escoria de horno alto es tan sólo de 330 Mt/año, sin embargo su disponibilidad ha disminuido desde un 17% en la producción de cemento en 1980 a un 8% en 2014 (Scrivener et al. 2018b). Además, las presiones medioambientales están haciendo que cada vez mayor cantidad de acero es reciclada de manera que la producción de hierro podrá disminuir y consecuentemente se produzca una disminución de la generación de escorias (Scrivener et al. 2018a). En el caso de la ceniza volante es mayor la cantidad producida respecto de la escoria de horno alto, de alrededor de 900 Mt/año, pero su calidad es muy variable, y solamente una tercera parte de ella es actualmente usada en el cemento y el hormigón (Scrivener et al. 2018b). Además, se debe considerar que la producción de electricidad a partir de la combustión de carbón, es una de las mayores fuentes en generación de CO_2 antropogénico y, por ello, en algunos países se está eliminando gradualmente. Aunque a nivel global, el carbón seguirá siendo una parte importante para la producción de energía a medio plazo, la Unión Europea tiene el objetivo de desarrollar una economía baja en carbón, intentado llegar a alcanzar una cuota de consumo del 20% de la energía producida a partir de fuentes renovables (European Commission 2009). Por tanto, habrá una disminución en la producción de ceniza volante de carbón.

Por otro lado, la caliza es un material muy abundante, sin embargo, la adición únicamente de caliza en más de un 10% al cemento tiende a incrementar la porosidad y empobrecer las propiedades del material resultante (Scrivener et al. 2018a).

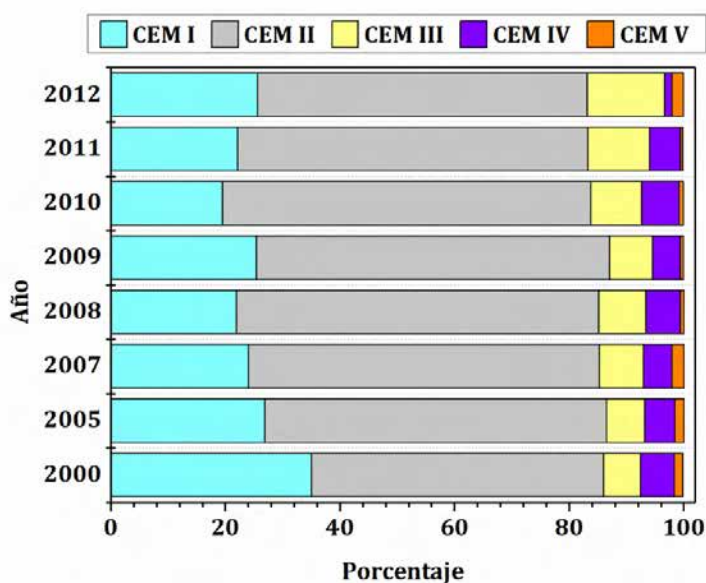


Figura 1.13 Consumo de cemento por tipos en Europa

La problemática de las adiciones normalizadas presentada anteriormente junto con las políticas de sostenibilidad que tratan de fomentar la disminución en el consumo de materias primas, la reutilización o valorización de residuos dentro de un nuevo ciclo de vida y la reducción de CO₂ en la fabricación de nuevos cementos por la sustitución parcial de cemento portland con otras adiciones ha fomentado la investigación de nuevos materiales o residuos con propiedades puzolánicas o hidráulicas que puedan usarse en el diseño de nuevos cementos o de materiales prácticamente inertes que actúen como filler.

Actualmente, muchas de las investigaciones sobre posibles adiciones al cemento se están centrando en el empleo de: i) arcillas, especialmente aquellas que contienen caolinita, ya que dichos materiales al ser calcinados en un rango de temperatura de 600-850 °C produce materiales muy reactivos con propiedades puzolánicas; ii) residuos de la industria ornamental (mármol, granito y pizarra); iii) residuos cerámicos y iv) empleo de cenizas de biomasa, principalmente procedentes de residuos vegetales.

A continuación, se va dar una breve pincelada de los tres primeros grupos, ya que el tercer grupo que es objeto de esta tesis se desarrollará en un punto más ampliado independientemente (véase punto 1.6).

1.5.2.1. Las arcillas como adiciones al cemento

En países como India y China con industrias cerámicas bien establecidas, las reservas de arcillas útiles son actualmente almacenadas como desechos o residuos. Una explotación de estas reservas constituye un enorme potencial para incrementar el suministro mundial de materiales suplementarios cementantes o lo que es lo mismo como adiciones al cemento. Sin embargo, se debe considerar que la reserva de estos materiales en otros países es menos accesible y limitada, además de que la industria cementera debe preservar los recursos naturales (Scrivener et al. 2018b). En aras de la sostenibilidad, el uso de arcillas

debe realizarse con prudencia, realizando la calcinación in situ en la planta cementera usando materiales locales para evitar transportes de larga distancia (Scrivener et al. 2018b).

Dentro de los minerales arcillosos se encuentran la illita, la montmorillonita, bentonita, vermiculita, sepiolita, esmectita, haloisita, caolinita, etc., y concretamente en la industria cementera, el que se ha estudiado más extensamente es la caolinita. La activación térmica mediante una temperatura óptima de calcinación de materiales arcillosos, principalmente aquellos ricos en caolinita conduce a materiales con mayor actividad puzolánica como consecuencia de la pérdida de agua de constitución (deshidroxilación), ruptura de enlaces e incluso pérdida de la estructura cristalina (Kakali et al. 2001). En la Tabla 1.14 se muestra la temperatura óptima de calcinación, así como la reacción de deshidroxilación producida en el proceso de activación térmica para algunas de estas arcillas según diversos autores. Como se puede ver en la misma existe un rango óptimo entre 700 °C – 850 °C fundamentalmente, aunque para la esmectita es superior de alrededor de 900°C.

Tabla 1.14 Temperatura óptima de calcinación de algunos minerales arcillosos. Basada y modificada de Mohammed (Mohammed 2017)

Mineral	Reacción	T (°C)	Referencia
Illita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10} \cdot [(OH)_2,(H_2O)] \rightarrow 3.5 H_2O\uparrow + (K)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10.5}$	700	(Jiang et al. 2008)
		715	(Konan et al. 2012)
		≥ 800	(Chakchouk et al. 2006)
		850	(Habert et al. 2009)
Montmorillonita	$(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O \rightarrow (n+1)H_2O\uparrow + (Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{11}$	≥ 800	(Chakchouk et al. 2006)
		830	(He et al. 2000)
		800	(Fernandez et al. 2011)
Esmectita	$(K,Ca)(Si_4,Al)O_{10}(Al,Mg,Fe,Ti)(OH)_2 \rightarrow H_2O\uparrow + (K,Ca)(Si_4,Al)O_{11}(Al,Mg,Fe,Ti)$	900	(Garg and Skibsted 2016)
		930	(He et al. 2000)
Caolinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2 H_2O$	700	(Shvarzman et al. 2003)
		630	(Cara et al. 2006)
		700–750	(Tironi et al. 2012; Tironi et al. 2014)
		750–850	(Almenares et al. 2017)

Además, del proceso de activación térmica de las arcillas de partida existe otros parámetros que van a determinar la reactividad puzolánica de las mismas, como son la composición química y mineralógica del material arcilloso de partida, siendo más reactivas aquellas que contienen un alto contenido en caolinita. En el caso de las arcillas ricas en caolinita, la activación térmica hace que estas arcillas presenten buenas propiedades puzolánicas, debido a que se forma metacaolín, que es un aluminosilicato ($Al_2Si_2O_7$),

esencialmente amorfo, el cual reacciona con el hidróxido cálcico para formar fases hidratadas metaestables (C_2ASH_8 y C_4AH_{13}) y fases estables (C_3ASH_6) (Frias and Cabrera 2001; Frías Rojas 2006; Sánchez de Rojas et al. 2003; Sánchez de Rojas and Cabrera 2002). No obstante, la actividad puzolánica es relativa a la cristalinidad de los minerales arcillosos originales, como se demostró para la actividad puzolánica del metacaolín, el cual era menos reactivo cuanto más ordenada era la estructura de la caolinita de partida (Ambroise et al. ; Kakali et al. 2001).

La tendencia actual en el uso de arcillas calcinadas como adición al cemento se está centrando en la mezcla de arcillas ricas en caolinita con caliza para poder llegar a reemplazos de cemento elevados, de alrededor del 50%. A estos sistemas formados por arcilla calcinada y caliza se les designa como LC^3-X , donde X se refiere al contenido de clínker en el nuevo cemento (Scrivener et al. 2018a). La ventaja de este sistema respecto a uno formado únicamente por arcilla calcinada consiste en la reacción entre la caliza (carbonatos, Cc), el hidróxido cálcico (CH) y el componente aluminato de la arcilla calcinada (óxido de aluminio) para formar carboaluminatos hidratados que rellenan el espacio en la pasta de cemento de acuerdo a la siguiente reacción (reac. 9) (Scrivener 2014):



En estos sistemas, al igual que para el material arcilloso usado independiente como adición al cemento, el contenido de caolinita en la arcilla influye en la reactividad (Avet et al. 2016), observándose que para sistemas tipo LC^3-50 (50% clínker + 30% arcilla calcinada + 15% caliza + 5% yeso) con contenidos de caolinita en la arcilla de alrededor del 40% se obtienen resistencias a compresión similares a las de un cemento portland ordinario a partir de los 7 días y para contenidos de caolinita en la arcilla del 95% son incluso superiores al cemento portland ordinario (Avet et al. 2016; Scrivener et al. 2018a).

Recientemente se han realizado pruebas de producción de LC^3 en Cuba e India (Emmanuel et al. 2016; Vizcaíno-Andrés et al. 2015). En ambos casos, el cemento podría ser usado en aplicaciones estándar por trabajadores no cualificados empleando relaciones agua/cemento y superplastificantes similares a los usados para un cemento convencional (Scrivener et al. 2018a).

Otra de las líneas de actuación corresponde con la fabricación de cementos ternarios elaborados con metacaolín y humo de sílice. La mezcla de estos materiales altamente puzolánicos, confiere a la matriz de cemento una mejora considerable de la resistencia a compresión (incremento del 30%), un aumento en la formación de geles C-S-H, disminución de la relación Ca/Si del C-S-H y un aumento de la longitud media de la cadena de silicatos con respecto a la del cemento de referencia (da Silva et al. 2019).

En la última década, paralelamente las investigaciones de la comunidad científica se centran en la reutilización de residuos de arcilla para la obtención de metacaolinita reciclada, lo que conlleva importantes beneficios medioambientales, económicos, técnicos y de salud. Los principales residuos de arcilla giran en torno a los lodos papeleros (LPC), de carbón (RCC) y de plantas de depuración de agua potable (APC), cuyo hilo conductor en todos ellos es que están formados por caolinita, que al igual que

las arcillas naturales, necesitan un proceso de activación térmica para transformar esta fase cristalina en una fase amorfa (metacaolinita) (Frias et al. 2008; Vigil de la Villa et al. 2014).

La Tabla 1.15 recoge la composición química de estos residuos caoliníticos, los cuales una vez convertidos en residuos activados (metacaolinita reciclada), presentan el mismo comportamiento puzolánico, fases mineralógicas (geles C-S-H, C_4AH_{13} , C_2ASH_8) y mejora de las prestaciones mecánicas que la arcilla de base caolinita natural activada. La diferencia más notable es la presencia de estructuras tipo hidrotalcitas, LDH (carbonato/metacaolinita) y carboaluminatos procedentes de la reacción puzolánica debido a la presencia de calcita en la composición mineralógica de los residuos de partida (Vigil de la Villa et al. 2010).

Tabla 1.15 Composición química de los residuos caoliníticos calcinados

Composición (wt%)	LPC	RCC	APC
	(Frías et al. 2015)	(Frías et al. 2018)	(Frías et al. 2014)
SiO ₂	22.3	52.63	41.54
Al ₂ O ₃	14.6	25.29	33.60
CaO	40.2	4.20	0.42
Fe ₂ O ₃	0.6	44.64	11.09
MgO	2.4	0.77	1.51
K ₂ O	0.4	3.09	3.67
Na ₂ O	0.1	0.17	0.98
SO ₃	0.3	0.27	0.31
LOI	18.5	3.09	3.31
<i>Nota. – LPC: lodos papeleros; RCC: lodos de cartón; APC: lodos de plantas de depuración de agua potable; y LOI: Pérdida de peso por calcinación a 1000 °C</i>			

1.5.2.2. Los residuos procedentes de la industria de la roca ornamental como adiciones al cemento

La piedra o roca ornamental es uno de los materiales de construcción empleados fundamentalmente para solados, pavimentos, aplacados, escaleras, monumentos funerarios y estatuas. La producción de roca ornamental ha sido reportada en 27 países, con mayor participación en China, Turquía, India, e Irán (Rana et al. 2016). A nivel europeo, España es uno de los productores más importantes de rocas ornamentales junto con otros países como Italia, Grecia, etc. (Galetakis and Soutana 2016). Diferentes tipos de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias tales como el granito, mármol, caliza, arenisca, pizarra, travertino, etc. son usados como rocas ornamentales, siendo el mármol y el granito los más empleados (Rana et al. 2016).

Esta industria, es una de las fuentes que más residuos generan durante todo el proceso de elaboración de la piedra ornamental (extracción, corte, pulido y expedición del producto final). De acuerdo, al esquema de Rana et al. (Rana et al. 2016) se generan dos tipos de residuos: i) Residuos sólidos procedentes de la etapa de extracción, corte y forma y expedición final del producto y ii) Residuos tipo lodo procedentes fundamentalmente de la etapa corte y forma y pulido. De acuerdo con Careddu (Careddu et al. 2013), los residuos tipo lodo constituyen entre un 20% – 30% de la producción final.

Con el fin de reducir el volumen de residuos generados en la industria de las rocas ornamentales, se han valorizado dentro del sector de la construcción, empleándose fundamentalmente como áridos reciclados gruesos o finos los residuos de granito y mármol (André et al. 2014; Binici et al. 2008; Rodrigues et al. 2015; Vijayalakshmi et al. 2013). No obstante, también han sido valorados como sustituto del cemento en menor extensión, mostrándose en la Tabla 1.16 algunos de los trabajos realizados sobre esta temática.

Tabla 1.16 Valorización de residuos procedentes de la industria de la roca ornamental como adición al cemento

Tipo de roca	Tipo de residuo	Proceso de reciclado	Autores
Granito	Polvo	RPC en diseño de hormigones	(Abukersh and Fairfield 2011)
Granito	Lodo	RPC en el diseño de morteros	(Medina et al. 2017)
Granito	Lodo	RPC en el diseño de morteros	(Ramos et al. 2013)
Granito	Lodo	RPC en el diseño de morteros	(Marmol et al. 2010)
Granito	Polvo	RPC en diseño de hormigones	(Abd Elmoaty 2013)
Mármol	Lodo	RPC en diseño de hormigones	(Rana et al. 2015)
Mármol	Polvo	RPC en el diseño de morteros	(Vardhan et al. 2015)
Mármol	Polvo	RPC en el diseño de morteros	(Aruntaş et al. 2010)
Pizarra	Sólido	RPC en el diseño de morteros	(Frias et al. 2014)
Nota. - RPC: Reemplazo parcial de cemento			

Respecto al uso de lodos de granito como sustitución parcial del cemento en el diseño de hormigones, algunos autores (Abukersh and Fairfield 2011) encuentran prestaciones mecánicas favorables para valores de 30% sustitución de cemento por residuo granítico; mientras que otros (Abd Elmoaty 2013) reportan ligeras mejoras en las prestaciones mecánicas para porcentajes de sustitución del 5% y un efecto muy negativo para porcentajes superiores (7.5%, 10% y 15%). En general, todos estos autores asocian las mejoras en las prestaciones mecánicas para el porcentaje óptimo de reemplazo a un efecto filler y no puzolánico.

El comportamiento mecánico de morteros realizados con reemplazo parcial de cemento por lodo de granito es similar al mostrado en hormigones. En general, se observa una disminución de las prestaciones

mecánicas (resistencia a compresión). Medina et al. (Medina et al. 2017) han reportado descensos entre 11.55% y 23.67% para porcentaje de sustitución de cemento por lodo de granito del 10 wt% y 20 wt%. Esta tendencia se encuentra en consonancia con la registrada previamente por Ramos et al. (Ramos et al. 2013) y Mármol et al. (Marmol et al. 2010) que han registrado pérdidas de aproximadamente un 20% y 23% para porcentajes de incorporación del 10% y 20% en morteros convencionales y de albañilería, respectivamente.

En cuanto al empleo de mármol como adición al cemento en el diseño de hormigones se ha encontrado que un nivel de sustitución de hasta un 10 wt% es adecuado, ya que la pérdida de la resistencia a compresión es insignificante, mientras que para porcentajes de sustitución superiores (15 wt%, 20 wt% y 25 wt%) se produce una disminución significativa de la resistencia a compresión respecto al hormigón convencional sin adición (Rana et al. 2015). Además, se observó un comportamiento durable frente a los cloruros y a la carbonatación mejor para estos hormigones con un 10 wt% de mármol (Rana et al. 2015). En los ensayos realizado sobre morteros, en los cuales se ha reemplazado parcialmente cemento por polvo de mármol se ha observado un buen comportamiento mecánico para porcentajes de sustitución del 10 wt% (Aruntaş et al. 2015).

Finalmente, para el caso de la pizarra, se ha observado que la actividad puzolánica de la pizarra a partir de los 7 días conduce a la formación de cementos con adición de pizarra de un 10 wt% o 20 wt% que cumplen con todos los requerimientos físicos y mecánicos establecidos en la actual norma europea (Frias et al. 2014).

1.5.2.3. Los residuos cerámicos como adiciones al cemento

La producción de azulejos cerámicos se ha incrementado en los últimos años, desde 8,581 millones m² en 2009 a 11,913 millones m² en 2013. De acuerdo a Stock, España es uno de los mayores productores de cerámicos en la Unión Europea, siendo el quinto en la producción global, con 420 millones m² durante el 2013, lo cual representa un 3.5% de la producción mundial (Reig et al. 2015). Esta elevada producción de cerámicos conduce a la generación de grandes volúmenes de residuos cerámicos como consecuencia de la falta de cumplimiento de los requisitos de calidad exigidos al material, como por ejemplo fallos en la temperatura de cocción dentro del horno, fallos mecánicos y/o dimensionales, así como por pérdida de durabilidad (Sánchez de Rojas et al. 2006). Por otro lado, se generan residuos cerámicos alrededor de un 54% en el sector de la construcción (Reig et al. 2015).

Por tanto, los residuos de naturaleza cerámica pueden dividirse en dos grandes grupos dependiendo de su origen: i) industria cerámica; y ii) residuos de construcción y demolición, mostrándose en la Tabla 1.17 algunos de los trabajos existentes.

Tabla 1.17 Valorización de residuos cerámicos como adición al cemento

Origen del residuo	Autores
Industria cerámica	(Reig et al. 2015)
	(Medina et al. 2016b)
	(Sanchez de Rojas et al. 2006)
	(Kannan and Ganesan 2014)
	(Sánchez de Rojas et al. 2014)
	(Sánchez de Rojas et al. 2007)
	(El-Dieb and Kanaan 2018)
	(Lavati et al. 2009)
	(Sánchez de Rojas et al. 2001a)
	(Cheng et al. 2014)
	(Medina et al. 2016a)
Construcción y demolición	(Asensio 2016)
	(Trezza et al. 2017)
	(Gastaldi et al. 2015)

Estos residuos cerámicos se caracterizan por presentar una buena actividad puzolánica, habiéndose determinado la actividad puzolánica a través de dos métodos: i) método químico de disolución saturada de cal y/o ii) ensayo de Frattini de acuerdo a la norma (UNE 2011a). Para los residuos procedentes de la industria de cerámicos a través del método i) se ha observado que la actividad puzolánica es baja a cortas edades (3 d) y bastante alta a largas edades (90 d) para residuos procedentes de la teja cerámica (Sánchez de Rojas et al. 2001a; Sánchez de Rojas et al. 2001b; Sánchez de Rojas et al. 2006) y de residuos cerámicos procedentes de la industria de los sanitarios (Medina et al. 2016a). No obstante, hay algún autor que ha reportado una alta actividad puzolánica a cortas edades para tres tipos de azulejos desechados (no esmaltados, esmaltado natural y esmaltado negro) (Lavati et al. 2009). En el caso del uso del método ii), algunos autores han encontrado que cumplen el ensayo de puzolanicidad para sistemas de OPC + 20 wt% de teja cerámica a los 28 d, mientras que otros han encontrado que cumplen el ensayo tanto a 8 como 28 días para sistemas formados por OPC + 20 wt% o 40 wt% de residuo de polvo cerámico obtenido de la etapa final de pulido de productos cerámicos de una fábrica cerámica de los Emirato Árabes (Kannan et al. 2017) y sistemas formados por OPC + 30 wt% de azulejos desechados (no esmaltados, esmaltado natural y esmaltado negro) (Lavati et al. 2009).

También se ha observado que la incorporación de los mismos como sustitución parcial del cemento permite diseñar hormigones con buenas prestaciones mecánicas y durables. El comportamiento más extendido es una disminución de la resistencia a compresión (R_c) a cortas edades mientras que, a largas

edades, esta disminución es menor presentando valores comparables a los hormigones convencionales diseñados sin adición de residuo cerámico (El-Dieb and Kanaan 2018; Kannan et al. 2017). En el caso de diseño de morteros con sustitución parcial de cemento por residuos cerámicos procedentes de la industria cerámica se ha observado la misma tendencia, valores de R_c similares al mortero sin adición a largas edades (Lavati et al. 2009; Reig et al. 2015).

En cuanto a los estudios de durabilidad en hormigones que incorporan residuos cerámicos como sustituto parcialmente del cemento se ha observado que disminuye la permeabilidad frente a la difusión de iones cloruro (El-Dieb and Kanaan 2018; Kannan et al. 2017), así como un mejor comportamiento frente a la resistencia a la corrosión de sulfatos (Cheng et al. 2014).

También, se han realizado ensayos de durabilidad en ambientes agresivos (sulfatos, agua de mar y cloruro sódico) a través del método de Kock-Steinegger en pastas de cemento que incorporan como adición un 20 wt% de residuos cerámicos procedentes de diferentes fábricas cerámicas en España, observándose que el índice de corrosión (resistencia a flexión en el medio agresivo/resistencia a flexión en agua) es mayor o igual que para la pasta de cemento sin adición (Sánchez de Rojas et al. 2014).

Finalmente, respecto a los residuos cerámicos procedentes de los residuos de demolición y construcción se ha estudiado su posible comportamiento como puzolana, evaluándose 12 residuos procedentes de diferentes plantas de gestión de residuos de construcción y demolición en España. Los resultados obtenidos indicaron una actividad puzolánica similar a la mostrada por otras adiciones que son subproductos industriales ampliamente utilizados en la industria del cemento como el humo de sílice y las cenizas volantes. Concretamente estos residuos presentan una actividad puzolánica intermedia entre la ceniza volante y el humo de sílice y similar al de puzolanas naturales calcinadas como el metacaolín (Asensio et al. 2016). En el caso del estudio de tres tipos de residuos cerámicos (adobe, bloque cerámico y residuo cerámico sanitario) procedentes de los residuos de construcción y demolición como posible material cementante suplementario, Trezza et al. (Trezza et al. 2017) observaron que estos residuos molidos se comportan inicialmente como filler y que, con el progreso de la hidratación, la actividad puzolánica de estos residuos contribuye a la ganancia de resistencias mecánicas en morteros.

1.6. LOS RESIDUOS DE BIOMASA EN EL DISEÑO DE NUEVOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

1.6.1. Definición y tipos de biomasa

La biomasa es definida como “la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos de origen biológico procedentes de actividades agrarias (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales” (European Commission 2009).

Otra definición dada para la biomasa consiste en una fuente de energía renovable la cual puede ser usada para producir electricidad, calor y combustibles para el transporte. Aunque la biomasa puede proceder de diversas fuentes, la madera es de lejos la más ampliamente usada. De acuerdo a la legislación de la Unión Europea (UE), la biomasa es considerada como carbono neutro basado en el hecho de que el carbón liberado cuando la biomasa sólida es combustionada se reabsorberá durante el crecimiento de las plantas y árboles (Bourguignon 2015). Es importante destacar que el término “carbono” se refiere al dióxido de carbono (CO_2) dentro del contexto de los procesos asociados a los procesos de emisión de CO_2 como la producción de energía y el transporte. En la Figura 1.14 se hace referencia al ciclo de la biomasa en la producción de energía dentro del contexto de la neutralidad de carbono.

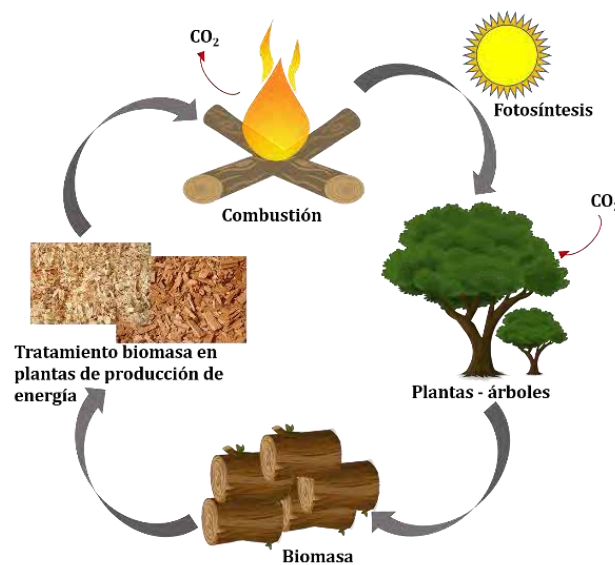


Figura 1.14 Ciclo de biomasa en el contexto de la neutralidad de carbono

La clasificación más ampliamente aceptada para la biomasa corresponde a su origen (Agrela et al. 2019):

- a) **Biomasa natural.** Es la biomasa que se produce espontáneamente en la naturaleza sin ningún tipo de intervención humana, principalmente está constituida por los residuos generados en las podas naturales de plantaciones o bosques.
- b) **Biomasa residual.** Es la biomasa generada de cualquier actividad humana, esto es, corresponde con la biomasa formada por residuos y subproductos de diversas actividades como la agricultura, ganadería y silvicultura. Se distinguen dos tipos: biomasa residual seca y biomasa residual húmeda. La primera hace referencia a los residuos generados en las actividades agrícolas y forestales (residuos de cultivos herbáceos como el cardo o los tallos de girasol, residuos leñosos como las ramas de la poda del olivo, chopo o el sauce, residuos agrícolas como paja de cereales o la poda de árboles frutales), así como los procedentes de la industria alimentaria (bagazo de caña de azúcar, cáscara de arroz, de almendra, etc. y de la industria del aceite como el orujillo) y de la industria de la madera (serrines y virutas). La

segunda corresponde con residuos biodegradables como las aguas residuales urbanas e industriales, los residuos ganaderos y residuos sólidos urbanos.

c) **Cultivos energéticos.** Son aquellos cultivos dedicados exclusivamente a la producción de biomasa cuyo fin sea energético y no alimentario. Estos cultivos se caracterizan por su adaptación a tierras pobres, sequías, plagas, así mismo su gestión debe ser fácil con poca mano de obra, bajo uso de fertilizantes y relativamente barato en su producción. Los cultivos energéticos se clasifican a su vez en tres tipos:

- i. Cultivos destinados a la fabricación de bioetanol que será usado como biocombustible.
- ii. Cultivos o biomasa lignocelulósica. Corresponde fundamentalmente con la biomasa rica en celulosa, hemicelulosa y la lignina. Esta biomasa se suele utilizar para producir calor y energía, aunque también puede ser usada para producir biocombustibles como el metanol o el etanol. Incluye cultivos leñosos (eucalipto) y cultivos de hierba (sorgo, chumbera, maíz forrajero y hierba cinta).
- iii. Cultivos oleaginosos. Son plantas con semillas o frutos utilizados para extraer aceite que pueden tener diversas aplicaciones tanto en alimentos como en procesos industriales. Los cultivos más comunes son la colza, olivo, girasol, palma y coco entre otros.

Otra clasificación aceptada para la biomasa como recurso de combustible sólido en base a su diversidad biológica, fuente y origen es la que se muestra en la Tabla 1.18.

Tabla 1.18 Clasificación de la biomasa como recurso de combustible sólido de acuerdo a Vassilev et al.

(Vassilev et al. 2010)

Grupo de biomasa	Subgrupo de biomasa, variedades y especies
1. Biomasa de madera	Coníferas o árboles de hoja caduca; Plantas angiospermas o gimnospermas; Madera blanda o dura: ramas, tallos, follaje, corteza, astillas, serrín, etc.
2. Biomasa herbácea y agrícola	2.1 Hierbas y flores: alfalfa, arundo, bambú, césped, plantas brassicas, etc. 2.2 Paja: cebada, maíz, avena, sésamo, girasol, trigo, lino, etc. 2.3 Otros residuos: frutas, mazorcas, cáscaras, bagazo, semillas, pulpa, orujillo, etc.
3. Biomasa acuática	Algas marinas o dulces
4. Residuos de biomasa animal y humana	Huesos, harina de carne, estiércol, etc.
5. Biomasa contaminada y Residuos de biomasa industrial (semi-biomasa)	Residuos municipales sólidos, lodos de depuradora, lodo de pulpa de papel, combustible derivado de la basura, cartón, etc.
6. Mezcla de biomosas	Mezcla de las variedades mostradas arriba

1.6.2. Contexto de la biomasa en España y Europa

En general, el desarrollo de la humanidad ha estado directamente relacionado con la producción de energía ya sea para su uso como electricidad o para aplicaciones térmicas. El incremento en la producción de energía lleva asociado un considerable incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂ generado a partir de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Concretamente las emisiones de CO₂ han crecido desde 4 millones de toneladas por año a más de 28 millones de toneladas por año en los últimos 60 años.

Concretamente, España se caracteriza por ser un país altamente dependiente de los combustibles fósiles en el consumo de energía primaria, alrededor del 73%, cobrando especial relevancia el petróleo (44.2%), tal y como se puede ver en la Figura 1.15. Sin embargo, hoy en día el consumo de energía primaria a partir de energía renovable ha superado el consumo a partir de carbón según se puede ver en la Figura 1.15-a. La energía renovable se obtiene de fuentes naturales inagotables que pueden regenerarse, encontrándose entre ellas como se muestra en la Figura 1.15-b, la energía eólica, hidráulica, solar fotovoltaica, solar térmica, solar termoeléctrica, biogás, biocarburantes y la procedente de la biomasa que representa la mayor cuota (MINCOTUR 2017).

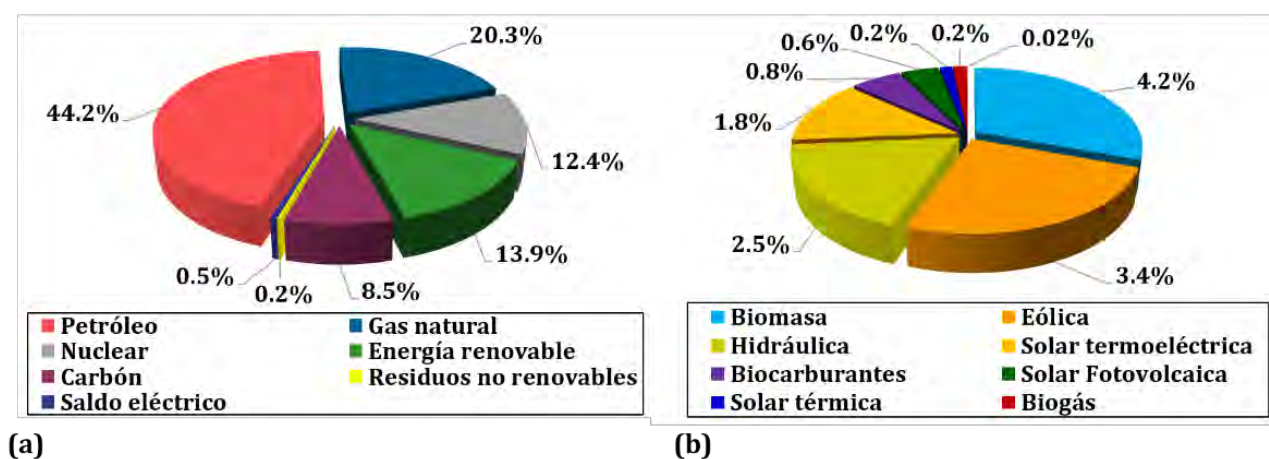


Figura 1.15 (a) Consumo de energía primaria en España y (b) Consumo de energía primaria dentro del sector de la energía renovable en el 2016 (MINCOTUR 2017)

Dentro de la Unión Europea de los 28 (UE-28), Alemania es el mayor productor de energía primaria a partir de biomasa sólida expresado en millones de toneladas de petróleo equivalente (Mtoe) en el 2016, representando España la séptima posición según se puede ver en la Figura 1.16. Sin embargo, el consumo bruto de energía de biomasa sólida por toe y per cápita es superior en los países nórdicos, Finlandia, Suecia y Dinamarca con 1.571 Mtoe, 0.935 Mtoe y 0.559 Mtoe, respectivamente y los países bálticos como Letonia y Estonia con 0.731 Mtoe y 0.723 Mtoe, respectivamente, mientras que España ocupa una de las últimas posiciones dentro de los 28 países de la UE con 0.118 Mtoe, estando únicamente por detrás Reino Unido, Grecia, Holanda, Irlanda, Chipre y Malta.

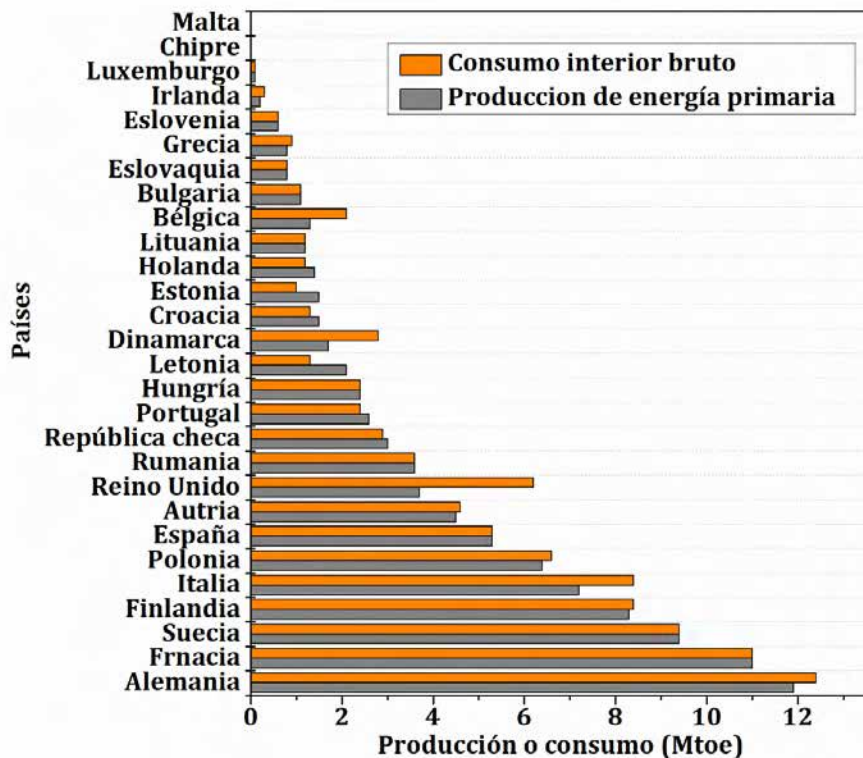


Figura 1.16 Producción de energía primaria y consumo interior bruto de biomasa sólida en el 2016 para la UE-28 (en Mtoe). (EurObserv'ER 2018)

1.6.3. Utilización de la biomasa en la generación de energía eléctrica y térmica. Tipos de tecnología existentes

La transformación energética de la biomasa se puede llevar a cabo mediante dos tipos de conversión: termoquímica y bioquímica, que a su vez se dividen en diferentes procesos, que a continuación se detallan (Bourguignon 2015):

a) Conversión termoquímica

- **Combustión.** Basada en la oxidación completa de la materia orgánica de la biomasa en exceso de oxígeno a alta temperatura. Es la ruta más ampliamente utilizada en la conversión de biomasa en energía. En el caso de combustión de biomasa conjuntamente con carbón se habla de co-combustión.
- **Gasificación.** Basada en un proceso de oxidación parcial, utilizando un agente gasificante (vapor de agua, oxígeno, aire o mezcla de éstos) y temperaturas moderadas (800-900°C), convirtiendo la biomasa en biogás.
- **Pirolisis.** Basada en la descomposición térmica en ausencia de oxígeno a temperaturas alrededor de 500°C, convirtiendo biomasa seca en biocombustible líquido, carbón o biochar ("carbón vegetal")
- **Hydrogenación.** Conversión de aceites vegetales y animales en combustible líquido.

b) Conversión bioquímica.

- Digestión anaeróbica. Basado en la fermentación bacteriana en ausencia de oxígeno, en la cual se convierte la biomasa en metano principalmente.
- Transesterificación. Basada en la producción de biodiesel a partir de aceites
- Fermentación alcohólica. Debe ser seguida de un proceso de destilación para producir bioetanol a partir de azúcares fundamentalmente.

En la presente tesis se va a centrar la atención en uno de los procesos de transformación de la biomasa en energía a través de la conversión termoquímica, concretamente el de combustión.

En general una planta de combustión de biomasa consta de los siguientes sistemas: I) almacenamiento de combustible; II) un sistema de transporte del combustible al equipo de combustión; III) un equipo y cámara de combustión; IV) una caldera (vapor, agua caliente, aceite térmico); V) sistemas recuperadores auxiliares de calor; VI) un sistema de depuración de gases y VII) un sistema de extracción de cenizas (IDAE 2008).

La combustión de la biomasa puede realizarse a través de diferentes tecnologías, principalmente usando dos tipos de equipo o cámaras de combustión: i) Cámaras de combustión de parrilla o ii) combustión en lecho fluidizado, aunque también existen los sistemas de combustión de biomasa tipo hogares rotativos, quemadores de tornillo o cámaras torsionales (IDAE 2008). A continuación, se va a describir las cámaras de parrilla y el sistema de combustión de lecho fluidizado

◆ Cámaras de combustión de parrilla

La parrilla se encuentra en el fondo de la cámara de combustión y consiste en una estructura metálica construida por piezas de fundición de diversas formas que tiene como misión mantener el combustible (biomasa) en el hogar y facilitar el paso del aire primario de combustión (aire que entra desde la parte inferior de la rejilla o parrilla). El aire primario de combustión tiene como función principal garantizar la correcta distribución del aire sobre el hogar o lecho de combustión (Nunes et al. 2014). El aire secundario promueve la mezcla con los gases de escape del lecho de combustión (Nunes et al. 2014). A su vez, las parrillas han de tener la posibilidad de evacuar las escorias o cenizas de cenicero, de manera que estas parrillas pueden presentar un cierto grado de inclinación y también pueden presentar algún sistema que facilite el movimiento de las mismas hasta el punto más bajo de donde son extraídas (IDAE 2008). Adicionalmente, la parrilla puede estar refrigerada por aire o por agua, en cuyo caso llevan soldados en su parte inferior una serie de tubos por los que circula el agua de refrigeración.

Existen diversos modelos de parrilla: estacionario o mecánico. Dentro de los modelos estacionarios se tiene los hogares de parrilla fija y los hogares de parrilla fija inclinada y dentro de los modelos mecánicos: Hogares de parrilla vibratoria

- Hogares de parrilla fija. Adecuados para combustibles de biomasa en los que predominen las partículas pequeñas y de baja humedad. Tiene el inconveniente de producirse una combustión heterogénea, ya que el combustible apilado sobre la parrilla se encuentra en diferentes estados de combustión.
- Hogares de parrilla fija inclinada. Adecuados para biomasa de granulometrías y humedades muy variables que tienden a formar gran cantidad de cenizas. En este tipo de hogares, los residuos de biomasa se deslizan por la pendiente a lo largo de la parrilla.
- Hogares de parrilla vibratoria. En estos sistemas, el tiempo de vibración y el de reposo se pueden ajustar en función de las características del combustible de manera que se permite una descarga automática e intermitente de las cenizas producidas (IDAE 2008). La ventaja de la vibración es la distribución del combustible uniformemente. Además este tipo de parrilla tiene menos partes móviles que otras parrillas móviles y por tanto menos mantenimiento y mayor fiabilidad (mayor probabilidad de un buen funcionamiento) (Yin et al. 2008).
- Hogares de Parrilla de intercambio. El combustible se agita y se transporta mediante movimientos alternativos (hacia adelante o hacia atrás) de las barras de la parrilla a medida que avanza la combustión.
- Hogares de parrilla móvil. El combustible se alimenta por un lado de la parrilla y se va quemando durante el transporte hacia el cenicero. Están provistos de un sistema tractor que permite el movimiento de la parrilla y la descarga continua de las cenizas (IDAE 2008). En comparación con la parrilla inclinada estacionaria, tiene un mejor control y una mejor eficiencia en la combustión del carbono (debido a la pequeña capa de combustible en la parrilla) (Yin et al. 2008)

◆ Combustión en lecho fluidizado (FBC del inglés *fluidized bed combustion*)

Los sistemas de combustión en lecho fluidizado contienen una cámara de combustión vertical con una cama o lecho de material inerte en su base. Los materiales inertes típicos son la arena, la caliza o la dolomita que actúan como vehículos de transferencia del calor (Nunes et al. 2017). El aire primario de combustión se inyecta mediante ventiladores en la cámara de combustión en dirección hacia arriba a través de una placa inferior perforada. Este aire primario permite mantener en suspensión el material inerte junto con el combustible (biomasa), resultando un lecho con las características de un fluido (IDAE 2008). Una proporción del combustible se quema en el lecho y la otra parte se quema en suspensión sobre el lecho, donde normalmente se agrega aire secundario. En condiciones óptimas de funcionamiento, este tipo de sistema permite una combustión completa sin exceso de aire, ya que la mezcla de aire y combustible es muy eficiente y, por lo tanto, se reduce la cantidad de material inquemado (Nunes et al. 2017).

Existen dos tipos de combustión en lecho fluidizado (FBC: Fluidized bed combustion) en base a la velocidad de fluidización: Lecho fluidizado burbujeante (BFBC del inglés *bubbling fluidized bed combustion*) y Lecho fluidizado circulante (CFBC del inglés *circulating fluidized bed combustion*) (Nunes

et al. 2017). Así para un sistema BFBC, las partículas del lecho se mantienen en suspensión por el aire primario a velocidades de fluidización comparativamente más bajas ($\sim 1.0 \text{ ms} - 3.0 \text{ m/s}$) que en un sistema CFBC donde se emplean velocidades más altas ($\sim 3.0 \text{ ms} - 6.0 \text{ ms}$) (Khan et al. 2009). Por otra parte, las partículas arrastradas, en un sistema de CFBC, se separan en un ciclón externo y se devuelven al fondo del lecho de fluidización, mientras que para un sistema BFBC, las partículas recogidas en el ciclón no son normalmente devueltas al lecho. (Khan et al. 2009). En la Figura 1.17 se muestra un esquema de la combustión con lecho fluidizado. Adicionalmente indicar que generalmente se asocia una mayor eficiencia a los sistemas CFBCs respecto a los BFBCs (Khan et al. 2009).

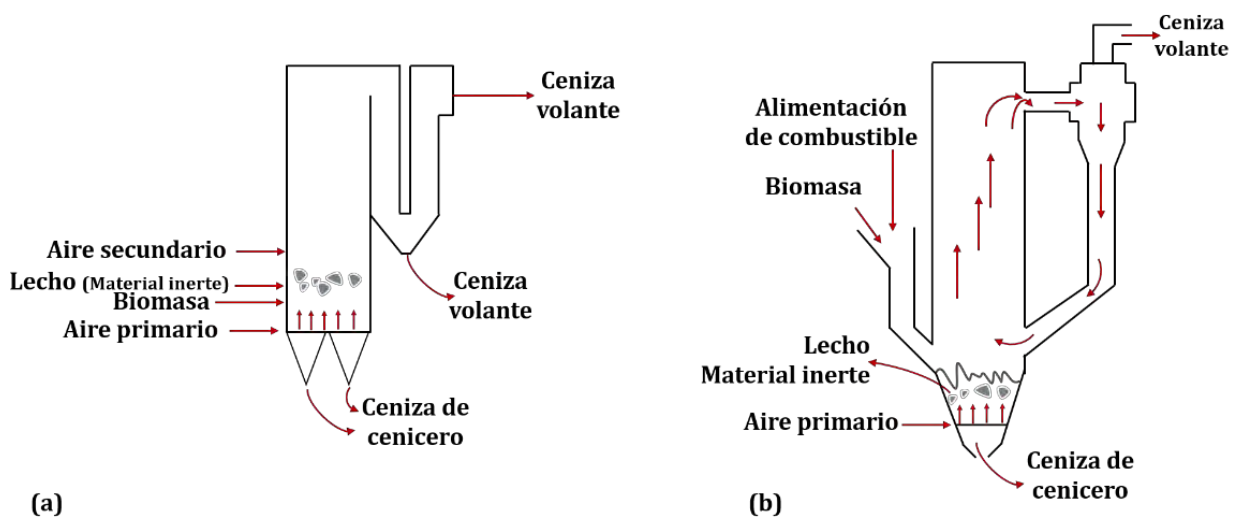


Figura 1.17 Esquema de lecho fluidizado (a) burbujeante (Basada y modificada de Modolo et al. (Modolo et al. 2013)) y (b) circulante (*fuentes propia*).

Para el sistema de depuración de gases que evita la emisión de partículas a la atmósfera, existen diferentes tecnologías: ciclones o multi-ciclones, filtros de manga y precipitadores electrostáticos (Lanzerstorfer 2015). Debido a la limitada eficiencia en la retención de partículas de los ciclones, éstos son sólo usados en plantas de combustión de biomasa que permiten altos niveles de emisión de partículas. Sin embargo, para cumplir con requisitos de emisión más bajos es habitual el uso de sistemas de limpieza de gases de dos etapas, donde un precipitador electrostático o un filtro es instalado después del ciclón (Lanzerstorfer 2015). Por tanto, cada planta de producción de energía y/o calor puede presentar uno de ellos o varios. En la Figura 1.18 se muestra un esquema muy simplificado de una planta con tecnología de combustión tipo parrilla en la que únicamente se muestran las partes II) equipo y cámara de combustión, VI) sistema de depuración de gases y VI) sistema de extracción de cenizas, excluyendo las siguientes partes I) almacenamiento de combustible; II) sistema de transporte del combustible al equipo de combustión; IV) caldera (vapor, agua caliente, aceite térmico) y V) sistemas recuperadores auxiliares de calor.

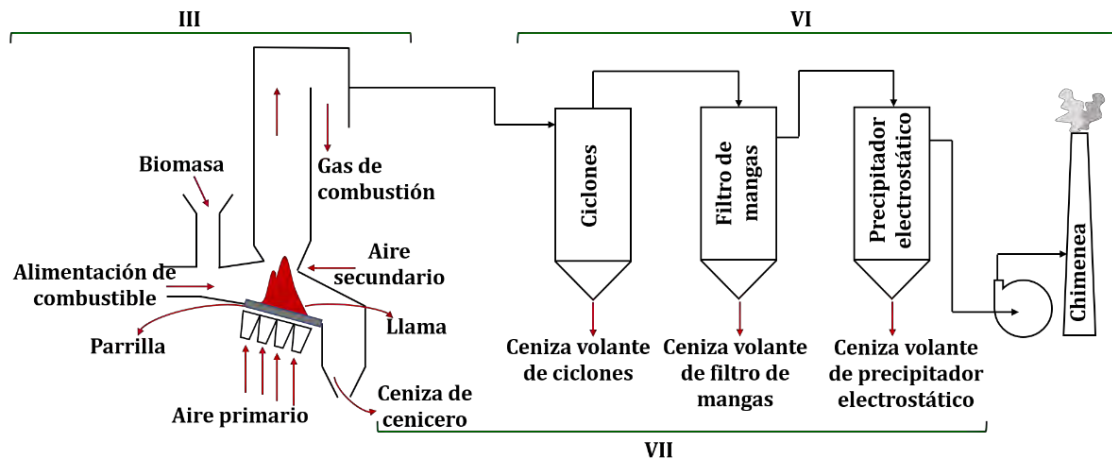


Figura 1.18 Conversión de biomasa en energía mediante la combustión de biomasa con la tecnología de parrilla inclinada. Equipo y cámara de combustión diseñado y adaptado a partir de Da Costa et al. (da Costa et al. 2018)

1.6.4. Clasificación y caracterización de los residuos de biomasa procedentes de las plantas de producción de energía eléctrica y térmica

En las plantas de producción de energía y calor se generan dos tipos de residuos que son cenizas de biomasa: las cenizas de biomasa de cenicero que se recogen del fondo del horno y las cenizas de biomasa volantes que se pueden recoger de los diferentes sistemas de depuración o limpieza de gases (ciclones, filtros y precipitadores electrostáticos). A las primeras se les asigna habitualmente con la nomenclatura BBA y a las segundas como BFA del inglés *biomass bottom ash* y *biomass fly ash*, respectivamente. Para las últimas es habitual añadir al nombre, el lugar donde se recolectaron, por ejemplo, ceniza de ciclón o ceniza volante de ciclón.

El mayor o menor volumen de cenizas de biomasa generadas depende del tipo de biomasa combustionada (especie), parte de la planta utilizada, así como la tecnología de combustión empleada y el sistema de depuración de gases o lugar de recogida de las cenizas. Adicionalmente indicar que las características físico-químicas de las cenizas de biomasa también va a variar en función de estos parámetros. A continuación, se describe la variabilidad de las propiedades de las cenizas de biomasa en base a dichos parámetros.

1.6.4.1. Caracterización física de los residuos de biomasa: Tamaño de partícula y volumen generado

Generalmente en un sistema tipo FBC, se produce una menor fracción de cenizas de cenicero que de cenizas volantes (Modolo et al. 2014). Concretamente, las cenizas de cenicero representan fracciones pequeñas, alrededor de un 5 wt% (Latva-Somppi et al. 1998), 10 wt% (Dahl et al. 2009) o un 17 wt% (Dahl et al. 2010). Aunque en algunas plantas de biomasa portuguesas se han reportado elevadas fracciones de cenizas de cenicero de hasta un 50 wt – 60 wt%. En cambio, en plantas de producción de

energía donde se emplea la tecnología de combustión directa mediante un sistema de parrilla se produce un mayor número de cenizas de cenicero, alrededor de un 80% y de volantes tan solo un 20% (Michelsen et al. 1998).

Además de las diferencias en cuanto a la fracción en masa de las cenizas producidas según la tecnología de combustión empleada, también se encuentran diferencias en cuanto al tamaño de partícula de las mismas. Indicar que el tamaño de partícula de las cenizas volantes procedentes de los ciclones es mayor que el de las cenizas procedentes de los filtros de mangas. Se han reportado valores del tamaño medio de partícula de 4.1 μm para la ceniza de los filtros de mangas de la planta A en la que se combustiona serrín y corteza de pino procedente de Oregón con una tecnología del tipo lecho fluidizado y de 5.4 μm para la ceniza de los filtros de mangas de la planta B en la que se combustiona serrín seco, corteza y astillas de madera de cedro japonesa con una tecnología de horno de almacenamiento (Maeda et al. 2017). En el caso de las cenizas de los ciclones fue de 66.1 μm y 88.2 μm para la planta A y B, respectivamente. En la Figura 1.19 se puede ver el aspecto de estos dos tipos de ceniza para dos plantas (Maeda et al. 2017).



Figura 1.19 Apariencia externa de las cenizas de ciclones (a) y (c) y de los filtros (b) y (d) para las plantas A y B, respectivamente. Basada y modificada de Maeda et al. (Maeda et al. 2017)

Adicionalmente, indicar que las cenizas de cenicero son mayores que las cenizas procedentes de los ciclones, de los filtros de mangas o de los precipitadores electrostáticos. Así, para un sistema de combustión directa tipo parrilla, en el que se combustiona residuos forestales del tipo astillas de madera, se han indicado valores del tamaño medio de partícula de las cenizas de procedentes de los precipitadores electrostáticos de 5 μm , mientras que las cenizas de cenicero que son recogidas y mezcladas junto con las cenizas volantes de los ciclones presentan un tamaño de 90-220 μm (Lanzerstorfer 2017).

1.6.4.2. Caracterización química de los residuos de biomasa: Composición química y mineralógica

La composición química de las cenizas de biomasa es muy variable, tal y como ha mostrado en sus trabajos de revisión Vassilev et al. (Vassilev et al. 2010; Vassilev and Vassileva 2016). En la Tabla 1.19 se

muestra la composición química expresada en porcentaje de óxidos de diferentes cenizas de biomasa, de las cuales no todas ellas corresponden con cenizas procedentes de plantas de producción de energía termoeléctrica, sino que algunas proceden de ensayos de combustión a escala de laboratorio. Para cada tipo de biomasa se han utilizado diferentes especies de biomasa, por ejemplo para la biomasa de madera se ha utilizado la corteza de eucalipto, haya, abedul, olmo, cicuta, arce, pino, álamo, picea; serrín de roble, pino, de aliso-abeto; madera de roble, olivo, picea, madera en general; residuos de madera, sauce, álamo; astillas y residuos de poda de pino; residuos forestales; residuos procedente de la limpieza de terrenos de madera, etc.

La principal razón de esta variabilidad en la composición es que los constituyentes que forman las cenizas son muy diversos dependiendo de la especie de biomasa combustionada.

Tabla 1.19 Composición química de diferentes variedades de biomasa (normalizada al 100%) y expresada en wt%. Basada y modificada de Vassilev et al. (Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2013a; Vassilev and Vassileva 2016)

C	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	n
1. Biomasa de madera (WWB: Wood and woody biomass) (9)											
P	22.22	43.03	10.75	3.48	5.09	6.07	3.44	2.78	2.85	0.29	28
Min	1.86	5.79	2.19	0.66	0.12	1.10	0.37	0.36	0.22	0.06	
Max	68.18	83.46	31.99	13.01	15.12	14.57	9.54	11.66	29.82	1.20	
2. Biomasa herbácea y agrícola (HAB: Herbaceous and agricultural biomass) (21)											
P	33.39	14.86	26.65	6.48	3.66	5.62	3.26	3.61	2.29	0.18	10
Min	2.01	0.97	2.29	0.54	0.10	0.19	0.22	0.01	0.09	0.01	
Max	94.48	44.32	63.90	31.06	14.60	16.21	36.27	14.74	26.20	2.02	
2. Biomasa herbácea y agrícola – Hierba (HAG: Herbaceous and agricultural - Grasses) (4)											
P	46.18	11.23	24.59	6.62	1.39	4.02	0.98	3.66	1.25	0.08	10
Min	8.73	2.98	2.93	3.14	0.67	1.42	0.58	0.83	0.09	0.01	
Max	84.92	44.32	53.38	20.33	2.59	8.64	1.73	9.89	6.20	0.28	
2. Biomasa herbácea y agrícola – Paja (HAS: Herbaceous and agricultural - Straw) (3)											
P	43.94	14.13	24.49	4.13	2.71	4.66	1.42	3.01	1.35	0.16	9
Min	7.87	2.46	12.59	0.98	0.10	1.67	0.41	1.18	0.16	0.02	
Max	77.20	30.68	38.14	10.38	5.57	14.10	2.82	4.93	3.52	0.33	
2. Biomasa herbácea y agrícola – Otros residuos (HAR: Herbaceous and agricultural – Other Residues) (10)											
P	24.47	16.58	28.25	7.27	4.90	6.62	4.84	3.80	3.05	0.22	25
Min	2.01	0.97	2.29	0.54	0.11	0.19	0.22	0.01	0.12	0.01	
Max	94.48	44.13	63.90	31.06	14.60	16.21	36.27	14.74	26.20	2.02	

Tabla 1.20 (Continuación tabla página anterior)

C	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	n
3. Biomasa acuática (4)*											
P	20.38	7.28	15.71	1.80	1.23	3.42	1.55	18.81	13.56	0.13	12
Min	1.81	0.81	7.70	0.52	0.04	0.78	0.26	12.71	7.58	0.01	
Max	36.09	22.48	35.61	3.61	4.32	7.83	3.63	29.02	25.21	0.039	
4. Residuos de biomasa animal y humana (AB: Animal biomass) (2)											
P	2.90	49.04	7.67	28.17	1.69	2.75	0.35	3.91	3.50	0.02	2
Min	0.02	41.22	3.16	15.40	1.01	1.38	0.25	3.59	0.60	0.01	
Max	5.77	49.04	12.19	40.94	2.37	4.11	0.45	4.24	6.41	0.03	
5. Biomasa contaminada y Residuos de biomasa industrial (CB: Contaminated biomass) (5)											
P	35.73	18.30	3.45	3.64	15.41	3.60	9.78	3.45	1.90	4.74	8
Min	3.39	7.63	0.16	0.20	3.08	1.57	0.82	0.99	0.54	0.32	
Max	60.10	26.81	9.70	15.88	53.53	6.45	22.18	10.55	4.06	27.58	
6. Mezcla de biomazas (1)											
P	35.73	18.30	3.45	3.64	15.41	3.60	9.78	3.45	1.90	4.74	4
Min	3.39	7.63	0.16	0.20	3.08	1.57	0.82	0.99	0.54	0.32	
Max	60.10	26.81	9.70	15.88	53.53	6.45	22.18	10.55	4.06	27.58	
<p>Nota. – C: Contenido de óxido expresado en wt%; P: Promedio; Min: Mínimo; Max: Máximo; n: número de las diferentes especies estudiadas; (X): Número entre paréntesis corresponde con el número de publicaciones utilizadas; y * Para alcanzar el 100% de composición hay que tener en cuenta el Cl₂O: P=16.13, Min= 2.18 y Max=27.75</p>											

En base a los trabajos de revisión sobre la composición química de la biomasa y sus cenizas realizados por Vassilev et al. que han sido mostrados anteriormente, estos autores (Vassilev et al. 2015) pudieron identificar ciertas asociaciones importantes relacionadas con la frecuencia, el contenido y el origen de los elementos y fases inorgánicas para los diferentes sistemas de cenizas de biomazas e incluyen: a) Si-Al-Fe-Na-Ti; b) Ca-Mg-Mn y c) K-P-S-Cl. Estas asociaciones han servido para crear un sistema de clasificación de la materia inorgánica en la biomasa y en las cenizas de biomasa que consta de cuatro grupos, denominados como S, C, K y CK y seis subgrupos en base a su acidez: baja, LA (*low acid*), media, MA (*medium acid*), y alta, HA (*high acid*), teniéndose los siguientes subgrupos: S-HA, S-MA, C-MA, C-LA, K-MA y K-LA. En la Figura 1.20 se muestra el diagrama ternario que relaciona estos sistemas para diferentes cenizas de biomasa.

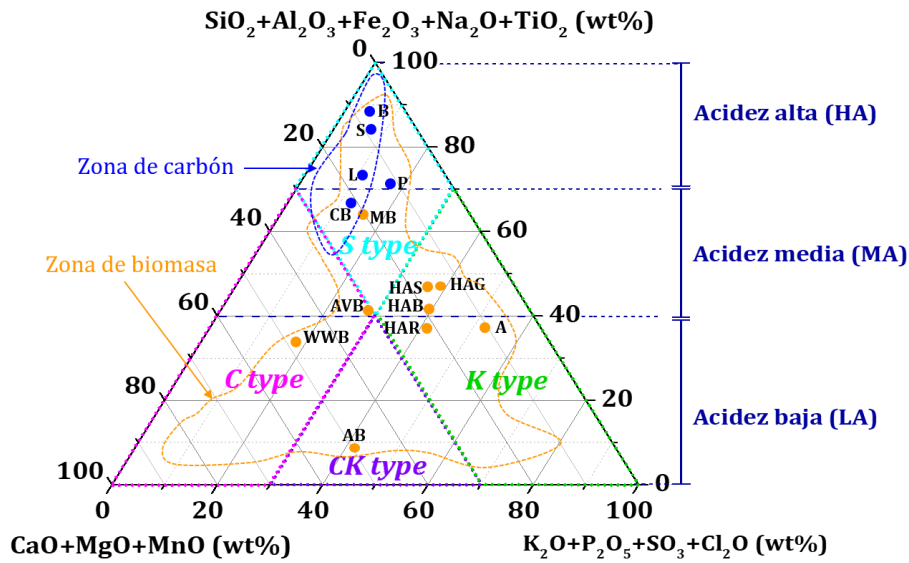


Figura 1.20 Sistema de clasificación química de la materia inorgánica de las cenizas de biomasa (basado en 87 variedades de biomasa y 38 combustibles fósiles sólidos). Basada y modificada de Vassilev et al. (Vassilev and Vassileva 2016). Asignación de las abreviaturas: *WWB*: biomasa de madera; *HAB*: Biomasa herbácea y agrícola, *HAG*: Biomasa herbácea y agrícola- Hierba, *HAS*: Biomasa herbácea y agrícola- Paja, *HAR*: Biomasa herbácea y agrícola-residuos, *AB*: biomasa animal; *MB*: Mezcla de biomasa, *CB*: Biomasa contaminada, *P*: turba, *L*: lignito, *s*: Carbón sub-bituminoso, *B*: Carbón bituminoso, *A*: Algas

En cuanto a la composición mineralógica de las cenizas de biomasa se ha encontrado la misma tendencia que para su composición química, esto es, una gran variabilidad de fases cristalinas o semi-cristalinas y también material amorfo. En la revisión realizada por Vassilev et al. (Vassilev et al. 2013a; Vassilev et al. 2013b) y los trabajos mostrados por otros autores se han reportado principalmente: i) minerales de sílice (cuarzo, cristobalita y tridimita); ii) carbonatos como la calicita (CaCO_3), fairchildita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), carbonatos potásicos o ankerita; iii) cloruros como la silvita (KCl) o la halita (NaCl); iv) sulfatos como anhidrita (CaSO_4), arcanita (K_2SO_4); v) óxidos e hidróxidos como cal (CaO), periclusa (MgO), hematite (Fe_2O_3) o portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); vi) silicatos como plagioclasas ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), feldespatos potásicos (KAlSi_3O_8); vii) Fosfatos de calcio como la whitlockita ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$); viii) material amorfo (no-vítreo); etc. No solo se han reportado las fases inorgánicas mencionadas anteriormente, sino que también se han indicado fases orgánicas como: celulosa, hemicelulosa, lignito, etc.

La clasificación química de las BAs mostrada en el diagrama ternario (Figura 1.20) puede ser extendida con la composición mineralógica encontrada (véase Figura 1.21). De manera que, la esquina superior ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{TiO}_2$) representa la presencia de silicatos, material vítreo y oxihidróxidos de estos elementos en las BAs. La esquina izquierda ($\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO}$) comúnmente representa los carbonatos, oxihidróxidos, material vítreo, silicatos y algunos fosfatos y sulfatos de tales elementos y por último la esquina derecha ($\text{K}_2\text{O}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{SO}_3+\text{Cl}_2\text{O}$) simboliza fosfatos, sulfatos, cloruros, material vítreo y

algunos silicatos y carbonatos de estos elementos de las BAs. Ciertamente, algunas de las fases o minerales tienen contribuciones mixtas en las diferentes esquinas debido a la compleja composición de las propias BAs (Vassilev et al. 2013a).

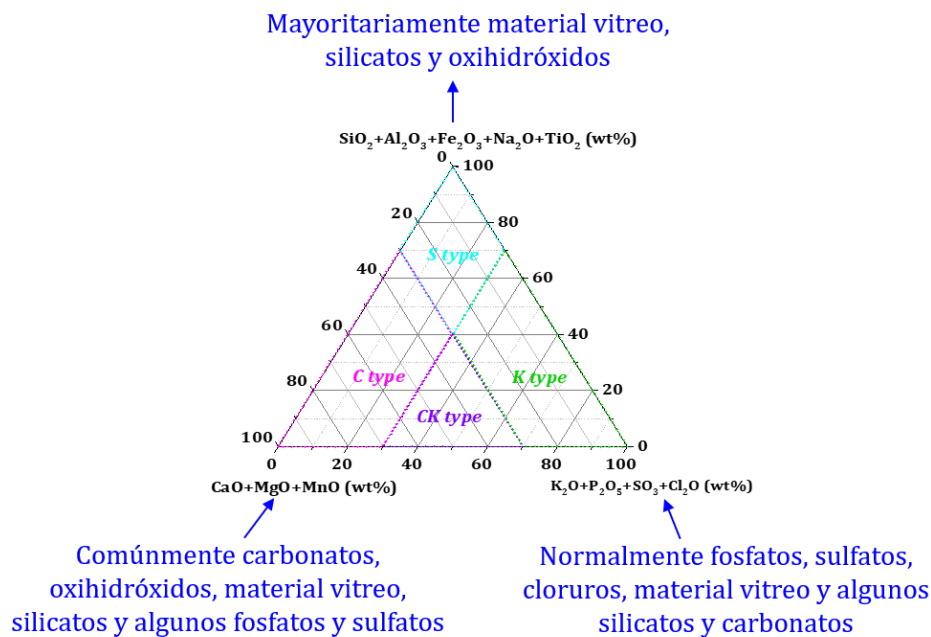


Figura 1.21. Clasificación mineralógica representada en el diagrama ternario que clasifica químicamente las BAs. Realizada en base a Vassilev et al. (Vassilev et al. 2013a; Vassilev et al. 2013b)

1.6.5. Aplicación de los residuos de biomasa procedentes de las plantas de producción de energía eléctrica y térmica

La gestión más habitual de las cenizas procedentes de la combustión de biomasa es su deposición en vertederos, lo cual plantea importantes inconvenientes económicos y medioambientales (Silva et al. 2019). Esta acción está en contradicción con las políticas medioambientales (European Union 2008) actuales que fomentan el reciclado y pretenden mitigar la generación de residuos, así como la prevención en su generación.

En base al contexto de sostenibilidad y de acuerdo a los principios establecidos en estas políticas se ha fomentado el estudio de estos residuos (cenizas) procedentes de las plantas de producción de energía y calor. De manera, que existe un estudio amplio en cuanto a la caracterización de las cenizas de biomasa, centrándose los trabajos en sus características i) físicas: tamaño de partícula; ii) composición química y mineralógica; iii) contenido de materia orgánica (pérdida por calcinación (LOI) y/o contenido de carbono orgánico total (TOC)); iv) comportamiento lixivianante; y v) contenido de metales pesados (Girón et al. 2013; Kortelainen et al. 2015; Sigvardsen et al. 2019). Resaltar que son sólo mencionados algunos de los trabajos existentes y que, dentro de este grupo de trabajos de caracterización, algunos de ellos muestran posibles aplicaciones sin llegar a realizar ensayos específicos de estas posibles aplicaciones.

Tabla 1.20. Estudios de caracterización de cenizas de biomasa para aplicaciones agrícolas

Tipo de residuo	Origen biomasa	Tecnología	Autores
BFA	Corteza de eucalipto, residuos de olivo, cáscaras de almendra, semilla de uva, cáscara y paja de arroz, residuos forestales, paja, etc.	BCFC y BFBC	(Hupa 2012)
BFA y BBA	Paja y cáscara de arroz, cáscara de cacahuete, tallo de algodón, etc.	BCFC y DC-GF	(Wang et al. 2012)
Cenizas (no se especifica si es BFA o BBA)	SA: Ceniza de paja de centeno	DC-GF	(Schiemenz and Eichler-Löbermann 2010)
	CA: Ceniza de cereal de centeno		
Nota. - FBC: Combustión en lecho fluidizado; BCFC: Combustión en lecho fluidizado circulante; BFBC: Combustión en lecho fluidizado burbujeante; DC-GF: Combustión directa-parrilla			

Adicionalmente, indicar que existe un gran número de trabajos focalizados en la caracterización de las cenizas de biomasa volantes, ya que actualmente se permite su uso como fertilizante. De manera que algunos países de la UE como Alemania, Austria, Dinamarca Suecia y Finlandia han desarrollado directrices nacionales que permiten el empleo de cenizas de biomasa en los suelos, estableciendo un mínimo de nutrientes y un máximo de contenido de productos tóxicos, sin embargo no existe una normativa de ámbito europeo para todos los miembros de la UE (Silva et al. 2019). Los elementos que son considerados como nutrientes son principalmente Ca, K, P, Mg, etc. y como nocivos son As, Cd, Pb, Hg, etc. (Dahl et al. 2010) En la Tabla 1.20 se muestra algunos de los trabajos de caracterización de cenizas de biomasa con el fin de su empleo en aplicaciones agrícolas (enmienda de suelos, fertilizantes, etc.). En cambio, el número de trabajos sobre las cenizas de biomasa de cenicero es menor, ya que actualmente no se encuentra recogida ninguna aplicación normalizada para ellas y por ello predomina el estudio de la caracterización de las mismas.

Respecto al estudio de las cenizas de biomasa volantes y de cenicero en la aplicación de diferentes materiales de construcción es mostrado en la Tabla 1.21. Destacar que la reutilización de las cenizas de biomasa como sustituto parcial de cemento no está permitida por las normas ASTM C 618 (ASTM International 2019) y UNE EN 450-1 (UNE 2013) que son las que actualmente regulan el uso de ceniza volante como adición en el hormigón. Estas dos normas solo permiten el uso de las cenizas derivadas de la combustión de carbón, aunque permite la co-combustión con biomasa hasta en un 20 % wt%.

Tabla 1.21. Estudios de cenizas de biomasa (BFA y BBA) para aplicaciones en diferentes materiales de la construcción

Tipo de residuo	Origen biomasa	Tipo de tecnología	Lugar de recogida	Aplicación	Autores
BFA	Madera limpia + cáscara de cacao + melaza (FA1)	CFBC	EP	RPC en el diseño de nuevos morteros - Comportamiento lixiviable de los nuevos morteros Labores agrícolas como enmiendas de suelos	(Tosti et al. 2019)
	Pellets de madera (FA2)	-	EP		
	Lodo de papel (FA3)	BFBC	EF+TBF		
	Madera forestal (FA4)	DC-G	-		
BFA	Madera limpia + cáscara de cacao + melaza	CFBC	EP	RPC en el diseño de nuevos morteros -Propiedades mecánicas	(Tosti et al. 2018)
	Pellets de madera	-	EP		
	Lodo de papel	BFBC	EF+TBF		
BFA	Orujillo	BFBC (Gasificación de biomasa)	Ciclones+ sistema de lavado húmedo	Caracterización de las BFA. RPCI en la fabricación de ladrillos. Comportamiento mecánico.	(Fernández-Pereira et al. 2011)
<p>Nota. – CFBC: Combustión en lecho fluidizado circulante; BFBC: Combustión en lecho fluidizado burbujeante; DC-GF: Combustión directa-parrilla; EP: Precipitador electrostático; EF: Filtro electrostático; TBF: Filtro de mangas textil; BF-A: Fondo del horno-Cenicero; RPC: Reemplazo parcial de cemento; RPCI: Reemplazo parcial de arcillas; RPS: Reemplazo parcial de arena; n.d.: no se dispone de los datos</p>					

Tabla 1.21. (Continuación tabla página anterior)

Tipo de residuo	Origen biomasa	Tipo de tecnología	Lugar de recogida	Aplicación	Autores
BFA	Residuos forestales (principalmente eucalipto) y de madera	DC-GF	EP	RPC en el diseño de pastas y morteros – Propiedades físicas y reológicas (tiempo inicial y final de fraguado, trabajabilidad y torque) – Propiedades mecánicas. Resistividad eléctrica. Frattini test Estudio de DRX, ATD/TG y SEM de las nuevas pastas	(Rajamma et al. 2015) y (Rajamma et al. 2009)
BFA	Residuos de la poda del olivo	Caldera de biomasa	Chimenea	Reemplazo del filler en el diseño de hormigones autocompactantes	(Cuenca et al. 2013)
BFA+BBA	Astillas de madera	DC	-	Caracterización de las BFA+BBA – Frattini test RPC en el diseño de nuevos morteros	(Pavlíková et al. 2018)
BBA	40% orujillo + 60% madera (pino, álamo y olivo)	DC	BF-A	Tratamiento de cenizas de cenicero (molidas, sin partículas ligeras, combustionadas y mezcla de tratamientos). BBA tratadas y sin tratar como RPC en el diseño de morteros	(Rosales et al. 2017)
BBA	Residuos forestales (principalmente corteza de eucalipto)	BFBC	BF-A	RPS en el diseño de morteros adhesivos. Resistencia al arrancamiento	(Modolo et al. 2015)
<p>Nota. – CFBC: Combustión en lecho fluidizado circulante; BFBC: Combustión en lecho fluidizado burbujeante; DC-GF: Combustión directa-parrilla; EP: Precipitador electrostático; EF: Filtro electrostático; TBF: Filtro de mangas textil; BF-A: Fondo del horno-Cenicero; RPC: Reemplazo parcial de cemento; RPCI: Reemplazo parcial de arcillas; RPS: Reemplazo parcial de arena; n.d.: no se dispone de los datos</p>					

Tabla 1.21. (Continuación tabla página anterior)

Tipo de residuo	Origen biomasa	Tipo de tecnología	Lugar de recogida	Aplicación	Autores
BBA	Madera y residuos forestales	DC-GF	BF-A	Caracterización de las BBA sometidas a una molienda y secado. Frattini test RPC en el diseño de pastas y morteros – Propiedades mecánicas. – Propiedades durables (resistividad, carbonatación, penetración de cloruros)	(Garcia and Sousa-Coutinho 2013)
BBA	Orujillo procedente de residuos del olivo y residuos de madera. 3 mezclas: 40% orujillo + 60% madera (olivo, pino y álamo) 30% orujillo + 70% residuos vegetales 75% orujillo	DC	BF-A	Caracterización de las BBA. Utilización como capa intermedia en pavimentos. Estudio de friabilidad, CBR, e hinchamiento	(Cabrera et al. 2014)
BBA	40% orujillo + 60% de cultivos energéticos, maleza limpia y poda de olivos y árboles frutales	DC-GF	BF-A	Fabricación de unidades de albañilería de silicato de calcio	(Carrasco-Hurtado et al. 2014)
BBA	Residuos de poda de olivo y otras plantas	DC	BF-A	RPS en el diseño de hormigones con árido reciclado mixto o árido reciclado de hormigón – Propiedades mecánicas. – Propiedades durables (penetración de cloruros, penetración de agua bajo presión y ensayo de retracción)	(Beltrán et al. 2014)
<p>Nota. – CFBC: Combustión en lecho fluidizado circulante; BFBC: Combustión en lecho fluidizado burbujeante; DC-GF: Combustión directa-parrilla; EP: Precipitador electrostático; EF: Filtro electrostático; TBF: Filtro de mangas textil; BF-A: Fondo del horno-Cenicero; RPC: Reemplazo parcial de cemento; RPCI: Reemplazo parcial de arcillas; RPS: Reemplazo parcial de arena; n.d.: no se dispone de los datos</p>					

Tabla 1.21. (Continuación tabla página anterior)

Tipo de residuo	Origen biomasa	Tipo de tecnología	Lugar de recogida	Aplicación	Autores
BBA	Residuos de poda de olivo y otras plantas	DC	BF-A	RPS en el diseño de hormigones con árido reciclado mixto o árido reciclado de hormigón – Propiedades mecánicas. – Propiedades durables (penetración de cloruros, penetración de agua bajo presión y ensayo de retracción)	(Beltrán et al. 2014)
BBA		DC	BF-A	RPC y RPS en el diseño de morteros. – Propiedades mecánicas y microestructurales (densidad y porosidad)	(Beltrán et al. 2016)
BBA	40% orujo de olivo + 60% maleza limpia, cultivos energéticos y poda de olivo y frutales	DC-GF	BF-A	RPC en el diseño de bloques de construcción.	(Carrasco et al. 2014)
BBA	Recortes de plantas de olivo	DC. Sistema de combustión de lecho fijo con alimentación por la parte inferior de la parrilla	BF-A	RPC en el diseño de morteros	(Sklivaniti et al. 2017)
BBA	Residuos de caña de azúcar (mezcla de hoja y bagazo)	n.d.	n.d.	Caracterización BBA – Actividad puzolánica, RPC en el diseño de nuevos morteros – Propiedades mecánicas	(Frías et al. 2017)

Nota. – **BCFC:** Combustión en lecho fluidizado circulante; **BFBC:** Combustión en lecho fluidizado burbujeante; **DC-GF:** Combustión directa-parrilla; **EP:** Precipitador electrostático; **EF:** Filtro electrostático; **TBF:** Filtro de mangas textil; **BF-A:** Fondo del horno-Cenicero; **RPC:** Reemplazo parcial de cemento; **RPCL:** Reemplazo parcial de arcillas; **RPS:** Reemplazo parcial de arena; **n.d.:** no se dispone de los datos

De los trabajos de Torsti et al. (Tosti et al. 2018) se deduce que la sustitución de un 20 wt% y un 40 wt% de OPC por BFA (FA1 y FA3) conduce al diseño de morteros que cumplen con los requerimientos mecánicos de los cementos de clase resistente 42.5 y 32.5 para 20 wt% y 40 wt% de sustitución a los 28 días de curado según la norma UNE EN 196-1 (UNE 2018). Por otra parte, el estudio de la lixiviación de estos nuevos morteros triturados es particularmente relevante para la evaluación del riesgo ambiental asociado con la reutilización de las cenizas de biomasa en productos de hormigón principalmente como sustituto de los áridos naturales durante toda su vida útil, encontrándose un mejor comportamiento lixiviable cuando las cenizas de biomasa son empleadas dentro de la matriz cementante, disminuyendo el contenido de algunos elementos nocivos respecto a los presentados en el lixiviado de las cenizas únicamente (Tosti et al. 2019). En cuanto a su aplicación en labores agrícolas como la enmienda de suelos, observaron que estas cenizas no tienen elevadas cantidades de los elementos nutritivos necesarios para el suelo como Ca y P y a su vez exceden los límites de algunos elementos traza nocivos como As, Cu, Cr, Ni, Pb y V (Tosti et al. 2019).

En los estudios relacionados con las BBA o con mezclas de BBA y BFA mostrados en la Tabla 1.21, indicar que en la mayoría de ellos se establece un tratamiento previo de secado en estufa seguido de una molienda y en algunas ocasiones de un tamizado para obtener un tamaño de partícula deseado en función de las aplicaciones propuestas. En cuanto a los trabajos que estudian las propiedades mecánicas, se observan tendencias diferentes, así Pavlíková et al. (Pavlíková et al. 2018) encuentran mayores resistencias a compresión (R_c) a 28 días en los morteros que incorporan parcialmente BBA procedentes de la combustión de residuos de madera hasta un 20 wt% (10 wt%, 15 wt% y 20 wt%), mientras que Sklivaniti et al. (Sklivaniti et al. 2017) reporta una disminución de la R_c a 28 días para porcentajes de sustitución de hasta un 10 wt% (2 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt% y 10 wt%) utilizando también BBA procedente de residuos de madera de olivo. Beltrán et al. (Beltrán et al. 2016) también encuentran una disminución de la R_c a 28 días para porcentajes de sustitución de hasta un 20 % en volumen (10 v% y 20 v%). Por último, (Garcia and Sousa-Coutinho 2013) reportan para porcentajes de sustitución de hasta un 10 wt% (5 wt% y 10 wt%) una disminución de la R_c a 28 días y un incremento de la misma para largas edades (365 días).

1.7. REFERENCIAS

A

- Abd Elmoaty, A. E. M. Mechanical properties and corrosion resistance of concrete modified with granite dust. *Construction and Building Materials*, 2013, 47 (10), 743-752.
- Abukersh, S. A. and C. A. Fairfield. Recycled aggregate concrete produced with red granite dust as a partial cement replacement. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(10), 4088-4094.
- Agrela, F., M. Cabrera, M. M. Morales, M. Zamorano and M. Alshaaer. Chapter 2 - Biomass fly ash and biomass bottom ash. In J. DE BRITO AND F. AGRELA eds. *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*. Woodhead Publishing, 2019, p. 23-58.
- Ahmaruzzaman, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(3), 327-363.
- Almenares, R. S., L. M. Vizcaíno, S. Damas, A. Mathieu, A. Alujas and F. Martirena. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *Case Studies in Construction Materials*, 2017, 6, 225-232.
- Andersen, M. D., H. J. Jakobsen and J. Skibsted. Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(7), 2280-2287.
- André, A., J. De Brito, A. Rosa and D. Pedro. Durability performance of concrete incorporating coarse aggregates from marble industry waste. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 65, 389-396.
- Antoni, M. Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone. École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 2013.
- Aprianti, E., P. Shafigh, S. Bahri and J. N. Farahani. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials*, 2015, 74, 176-187.
- Argiz, C. La economía circular en el contexto de las futuras normas de especificaciones de cementos. *Cemento Hormigón*. 2016, 976, 18-25.
- Aruntaş, H. Y., M. Gürü, M. Dayi and İ. Tekin. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials & Design*, 2010, 31(8), 4039-4042.
- Asensio De Lucas, E., C. Medina, M. Frías and M. I. Sánchez de Rojas. Clay-based construction and demolition waste as a pozzolanic addition in blended cements. Effect on sulfate resistance. *Construction and Building Materials*, 2016, 127, 950-958.

Asensio, E., C. Medina, M. Frías and M.I. Sánchez de Rojas. Characterization of Ceramic-Based Construction and Demolition Waste: Use as Pozzolan in Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(12), 4121-4127.

ASTM International. ASTM C618-19. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. In.: American Society for Testing and Materials.

Avet, F., R. Snellings, A. Alujas Diaz, M. Ben Haha and K. Scrivener. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 2016, 85, 1-11.

B

Bartolomé Muñoz, C., P. Mora Peris And J. D. Recalde Rodríguez. Estado del arte de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂. [En línea]. In.: Agrupación de fabricantes de cemento de España, 2011, <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/2005/EstadodelArteWeb.pdf> (Fecha de consulta: 2025 de Mayo de 2019).

Beltrán, M. G., F. Agrela, A. Barbudo, J. Ayuso and A. Ramírez. Mechanical and durability properties of concretes manufactured with biomass bottom ash and recycled coarse aggregates. *Construction and Building Materials*, 2014, 72,, 231-238.

Beltrán, M. G., A. Barbudo, F. Agrela, J. R. Jiménez and J. de Brito. Mechanical performance of bedding mortars made with olive biomass bottom ash. *Construction and Building Materials*, 2016, 112, 699-707.

Benhelal, E., G. Zahedi, E. Shamsaei and A. Bahadori. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 51, 142-161.

Binici, H., T. Shah, O. Aksogan and H. Kaplan. Durability of concrete made with granite and marble as recycle aggregates. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 208(1), 299-308.

Bourguignon, D. Biomass for electricity and heating Opportunities and challenges [en línea]. In.: European Parliamentary Research Service, 2015, [http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2015/568329/EPRS_BRI\(562015\)568329_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2015/568329/EPRS_BRI(562015)568329_EN.pdf) (Fecha consulta: 31 de Mayo de 2019).

Bustillo, M. Hormigones y Morteros. Edtion ed. Madrid: Fueyo Editores, 2008. p. 719 ISBN 978-84-935279-1-4.

C

Cabrera, M., A. P. Galvin, F. Agrela, M. A. D. Carvajal and J. Ayuso. Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. *Construction and Building Materials*, 2014, 58, 234-244.

- Calleja, J. Adiciones y cementos con adiciones. *Materiales de Construcción*, 1983, (190-191), 25-52.
- Cara, S., G. Carcangiu, L. Massidda, P. Meloni, U. Sanna and M. Tamanini. Assessment of pozzolanic potential in lime–water systems of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia–Italy). *Applied Clay Science*, 2006, 33(1), 66-72.
- Careddu, N., G. Siotto, R. Siotto and C. Tilocca. From landfill to water, land and life: The creation of the Centre for stone materials aimed at secondary processing. *Resources Policy*, Sep 2013, 38(3), 258-265.
- Carrasco, B., N. Cruz, J. Terrados, F. A. Corpas and L. Pérez. An evaluation of bottom ash from plant biomass as a replacement for cement in building blocks. *Fuel*, 2014, 118, 272-280.
- Carrasco-Hurtado, B., F. A. Corpas-Iglesias, N. Cruz-Pérez, J. Terrados-Cepeda and L. Pérez - Villarejo. Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with thermal insulating properties. *Construction and Building Materials*, 2014, 52, 155-165.
- CEMBUREAU. Best Available Techniques (BAT) for Cement Industry. In: CEMBUREAU, 1999, http://www.partnersforinnovation.com/sustainablebeton/Landen%20&%20regio%27s/LinkedDocuments/CEMBUREAU_BAT_Reference_Document_2000-2003.pdf (Fecha consulta: 20/07/2019).
- CEMBUREAU. Cements for a low-carbon Europe. In: European Cement Association (CEMBUREAU), 2012, https://cembureau.eu/media/1501/cembureau_cements_lowcarboneyurope.pdf (Fecha de consulta: 15/05/2019).
- CEMBUREAU. *The role of cement in the 2050 low carbon economy*. Edtion ed. Brussels: European Cement Association (CEMBUREAU), 2013.
- CEMBUREAU. Cement, concrete & the circular economy [En línea]. In: CEMBUREAU, 2016, https://cembureau.eu/media/1229/9062_cembureau_cementconcretetecirculareconomy_coprocessing_2016-1209-1201-1204.pdf (Fecha de consulta: 12/05/2019).
- CEMBUREAU. In: The European Cement Association (CEMBUREAU), 2017a, p. <https://cembureau.eu/policy-focus/environment/> (Fecha de consulta: 23/04/2019).
- CEMBUREAU. Activity report 2016 [online]. [Brussels, <https://cembureau.eu/media/1635/activity-report-2016.pdf>] [Fecha de consulta:30/01/2018]: 2017b.
- Chakchouk, A., B. Samet And T. Mnif. Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material. *Applied Clay Science*, 2006, 33(2), 79-88.
- Chen, H., X. Ma And H. Dai. Reuse of water purification sludge as raw material in cement production. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(6), 436-439.

Cheng, Y., F. Huang, G.-L. Li, L. Xu and J. Hou. Test research on effects of ceramic polishing powder on carbonation and sulphate-corrosion resistance of concrete. *Construction and Building Materials*, 2014, 55, 440-446.

Comisión Permanente del Hormigón Instrucción Hormigón Estructural. EHE-08. Edtion ed. Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2008. p. 704.

Cuenca, J., J. Rodríguez, M. Martín-Morales, Z. Sánchez-Roldán and M. Zamorano. Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 2013, 40, 702-709.

D

Da Costa, T. P., P. Quinteiro, L. A. D. C. Tarelho, L. Arroja and A. Cláudia. Environmental impacts of forest biomass-to-energy conversion technologies: Grate furnace vs. fluidised bed furnace. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 171, 153-162.

Da Silva Andrade, D., J. H. Da Silva Rêgo, P. C. Morais, A. N. De Mendonça Lopes and M. Frías. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. *Construction and Building Materials*, 2019, 198, 445-455.

Dahl, O., H. Nurmesniemi, R. Pöykiö and G. Watkins. Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(7), 871-878.

Dahl, O., H. Nurmesniemi, R. Pöykiö and G. Watkins. Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246MW) fluidized bed boiler with respect to their Finnish forest fertilizer limit values. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(11), 1634-1639.

Dai, Z., T. T. Tran and J. Skibsted. Aluminum Incorporation in the C-S-H Phase of White Portland Cement-Metakaolin Blends Studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(8), 2662-2671.

Darntoft, J. S., J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino and E.M. Gartner. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(2), 115-127.

Deschner, F., F. Winnefeld, B. Lothenbach, S. Seufert, P. Schwesig, S. Dittrich, F. Goetz-Neunhoeffler and J. Neubauer. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(10), 1389-1400.

Durdziński, P. T. Hydration of multi-component cements containing cement clinker, slag, calcareous fly ash and limestone. EPFL.

Durdziński, P. T., C. F. Dunant, M. B. Haha and K. L. Scrivener. A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2015, 73, 111-122.

E

EAA. Company toolkit for energy efficiency. In.: Energy Efficiency Asia (EEA), 2005.

El-Dieb, A. S. And D. M. Kanaan. Ceramic waste powder an alternative cement replacement – Characterization and evaluation. *Sustainable Materials and Technologies*, 2018, 17, e00063.

Emmanuel, A. C., P. Haldar, S. Maity and S. Bishnoi. Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: The experience. 2016. 57-63.

EUROSERVER. Solid biomass barometer 2018. <https://www.euroserver.org/solid-biomass-barometer-2018/> [Fecha consulta: 01/10/2019], 2018.

European Commission. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. In.: Official Journal of the European Union, 2009.

European Commission. Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries [En línea]. In.: European Commission, 2010, http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/clm_bref_0510.pdf (Fecha de consulta: 16/01/2019).

European Union. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste. In.: Official Journal of the European Union, 2008.

F

Fernandez, R., F. Martirena and K. L. Scrivener. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(1), 113-122.

Fernández Cánovas, M. Hormigón. Edtion ed. Madrid: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 2007. p. 666. ISBN 978-380-0364-0.

Fernández-Pereira, C., J. A. De La Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva and Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 2011, 90(1), 220-232.

Frias, M. And J. Cabrera. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 degrees C. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(4), 519-527.

Frias, M., S. Goni, R. Garcia and R. V. De La Villa. Seawater effect on durability of ternary cements. Synergy of chloride and sulphate ions. *Composites Part B-Engineering*, 2013, 46, 173-178.

Frias, M., O. Rodriguez Largo, R. Garcia Jimenez and I. Vegas. Influence of Activation Temperature on Reaction Kinetics in Recycled Clay Waste-Calcium Hydroxide Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(12), 4044-4051.

Frias, M., R. Vigil De La Villa, R. Garcia, I. de Soto, C. Medina and M.I. Sánchez de Rojas. Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. *Cement & Concrete Composites*, 2014, 48, 19-25.

Frías, M., O. Rodríguez, M. I. Sanchez De Rojas, E. Villar-Cociña, M. S. Rodrigues and H. Savastano. Advances on the development of ternary cements elaborated with biomass ashes coming from different activation process. *Construction and Building Materials*, 2017, 136, 73-80.

Frías, M., O. Rodríguez and M. I. Sánchez De Rojas Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. *Construction and Building Materials*, 2015, 74, 37-48.

Frías, M., R. Vigil De La Villa, I. de Soto, R. García and T.A. Baloa. Influence of activated drinking-water treatment waste on binary cement-based composite behavior: Characterization and properties. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 60, 14-20.

Frías, M., R. Vigil De La Villa, R. García, S. Martínez-Ramírez and L. Fernández-Carrasco. New developments in low clinker cement paste mineralogy. *Applied Clay Science*, 2018, 166, 94-101.

Frías, M. Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60 °C and 60 months of reaction. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(5), 827-831.

Frías, M., M. I. Sánchez de Rojas, C. Medina and E. Villar. Chapter 6 - New trends for nonconventional cement-based materials: Industrial and agricultural waste. In H. SAVASTANO JUNIOR, J. FIORELLI AND S.F. DOS SANTOS eds. *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*. Woodhead Publishing, 2017, 165-183.

G

Galetakis, M. And A. Sultana. A review on the utilisation of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. *Construction and Building Materials*, 2016, 102, Part 1, 769-781.

Garcia, M. D. L. and J. Sousa-Coutinho. Strength and durability of cement with forest waste bottom ash. *Construction and Building Materials*, 2013, 41, 897-910.

Garg, N. and J. Skibsted. Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. *Cement and Concrete Research*, 2016, 79, 101-111.

Gartner, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(9), 1489-1498.

Gastaldi, D., F. Canonico, L. Capelli, L. Buzzi, E. Boccaleri and S. Irico. An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 61, 29-35.

Girón, R. P., B. Ruiz, E. Fuente, R. R. Gil and I. Suárez - Ruíz. Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel*, 2013, 114, 71-77.

Goni, S., M. Frias, R. Vigil De La Villa and R. Garcia. Sodium chloride effect on durability of ternary blended cement. Microstructural characterization and strength. *Composites Part B-Engineering*, 2013, 54, 163-168.

Guo, H., C. Shi, X. Guan, J. Zhu, Y. Ding, T. C. Ling, H. Zhang and Y. Wang. Durability of recycled aggregate concrete – A review. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 89, 251-259.

H

Habert, G., C. Billard, P. Rossi, C. Chen and N. Roussel. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(5), 820-826.

Habert, G., N. Choupay, G. Escadeillas, D. Guillaume and J. M. Montel. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*, 2009, 43(3), 322-330.

He, C., E. Makovicky and B. Osbæck. Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite. *Applied Clay Science*, 2000, 17(3), 141-161.

He, Y., L. Lu, L. Struble, J. Rapp, P. Mondal and S. Hu. Effect of calcium–silicon ratio on microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature. *Materials and Structures*, 2014, 47(1-2), 311-322.

Hewlett, P. C. Lea’s Chemistry of Cement and Concrete. edited by P.C. HEWLETT. Edtion ed. London, 1998. p. 1053. ISBN 0-340-56589-6.

Hupa, M. Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1), 4-14.

I

IDAE. Biomasa: Industria [En línea]. In.: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) - Ministerio para la Transición Ecológica, 2008, p. https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10980_Biomasa_industria_A12008_A_402485_e402482.pdf (*Fecha de consulta: 22/02/2019*).

IECA Anuario del sector cementero español 2015. Edtion ed. Madrid: Oficemen, <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/Anuario-Oficemen-2015-compressed.pdf> (*Fecha consulta: 26/02/2018*), 2016.

IECA. La industria cementera en el marco de la economía circular. In. <https://www.oficemen.com/sostenibilidad/economia-circular/>: OFICEMEN, 2017, [*Fecha de consulta: 26/02/2018*].

Imbabi, M. S., C. Carrigan and S. Mckenna. Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 2012, 1(2), 194-216.

Ishak, S. A. and H. Hashim. Low carbon measures for cement plant – a review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 103, 260-274.

J

J. Ambroise, S. Martin-Calle and J. Pera. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin. Special Publication, 1992 132.

Jiang, T., G. Li, G. Qiu, X. Fan and Z. Huang. Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite. *Applied Clay Science*, 2008, 40(1), 81-89.

K

Kakali, G., T. Perraki, S. Tsvivilis and E. Badogiannis. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, 2001, 20(1-2), 73-80.

Kannan, D. M., S. H. Aboubakr, A. S. El-Dieb and M. M. Reda Taha. High performance concrete incorporating ceramic waste powder as large partial replacement of Portland cement. *Construction and Building Materials*, 2017, 144, 35-41.

Kannan, V. and K. Ganesan. Synergic Effect of Pozzolanic Materials on the Structural Properties of Self-Compacting Concrete. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, 39(4), 2601-2609.

Khan, A. A., W. De Jong, P. J. Jansens and H. Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(1), 21-50.

Konan, K. L., C. Peyratout, A. Smith, J. P. Bonnet, P. Magnoux and P. Ayrault. Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 382(1), 17-21.

Kortelainen, M., J. Jokiniemi, I. Nuutinen, T. Torvela, H. Lamberg, T. Karhunen, J. Tissari, O. Sippula. Ash behaviour and emission formation in a small-scale reciprocating-grate combustion reactor operated with wood chips, reed canary grass and barley straw. *Fuel*, 2015, 143, 80-88.

L

- Lanzerstorfer, C. Cyclone fly ash from a grate-fired biomass combustion plant: Dependence of the concentration of various components on the particle size. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131, 382-388.
- Lanzerstorfer, C. Grate-Fired Biomass Combustion Plants Using Forest Residues as Fuel: Enrichment Factors for Components in the Fly Ash. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(1), 235-240.
- Latva-Somppi, J., M. Moisio, E. I. Kauppinen, T. Valmari, P. Ahonen, U. Tapper and J. Keskinen. Ash formation during fluidized-bed incineration of paper mill waste sludge. *Journal of Aerosol Science*, 1998, 29(4), 461-480.
- Lavat, A. E., M. A. Trezza and M. Poggi. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Management*, 2009, 29(5), 1666-1674.
- Lothenbach, B., G. Le Saout, E. Gallucci and K. Scrivener. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(6), 848-860.
- Luxan, M. P., M. I. Sánchez de Rojas and M. Frias. Investigations on the fly ash calcium hydroxide reactions. *Cement and Concrete Research*, 1989, 19(1), 69-80.
- L'hôpital, E., B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik and K. Scrivener. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research*, 2015, 75, 91-103.

M

- Madloul, N. A., R. Saidur, N. A. Rahim and M. Kamalisarvestani. An overview of energy savings measures for cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 19, 18-29.
- Maeda, N., T. Katakura, T. Fukasawa, A.-N. Huang, T. Kawano and K. Fukui. Morphology of woody biomass combustion ash and enrichment of potassium components by particle size classification. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156, 1-8.
- Marmol, I., P. Ballester, S. Cerro, G. Monros, J. Morales and L. Sánchez. Use of granite sludge wastes for the production of coloured cement-based mortars. *Cement & Concrete Composites*, 2010, 32(8), 617-622.
- Matschei, T., B. Lothenbach and F. P. Glasser. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(4), 551-558.
- Medina, C., I. F. Saez Del Bosque, E. Asensio, M. Frias and M.I. Sánchez de Rojas. Mineralogy and Microstructure of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction in the Sanitary Ware Waste/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016a, 99(1), 340-348.

Medina, C., I. F. Sáez Del Bosque, E. Asensio, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas. New additions for eco-efficient cement design. Impact on calorimetric behaviour and comparison of test methods. *Materials and Structures*, 2016b, 49(11), 4595-4607.

Medina, G., I. F. Sáez Del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, C. Medina. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. *Journal of Cleaner Production*, 148, 467-476.

Medina, L.E.G., E.O. Borunda and A.A. Elguezabal. Use of copper slag in the manufacture of portland cement. *Materiales de Construcción*, 2006, 56(281), 31-40.

Meredith, P., A. M. Donald, N. Meller and C. Hall. Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(3), 997-1005.

Michelsen, H. P., F. Frandsen, K. Dam-Johansen and O. H. Larsen. Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler. *Fuel Processing Technology*, 1998, 54(1), 95-108.

MINCOTUR. La Energía en España, 2016. In.: Ministerio de Energía, Turismo y Agencia Digital (MINCOTUR), 2017, <https://energia.gob.es/balances/Balances/LibrosEnergia/energia-espana-2016.pdf> (*Fecha de consulta: 17/03/2019*).

Modolo, R. C. E., V. M. Ferreira, L. A. Tarelho, J. A. Labrincha, L. Senff and L. Silva. Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion. *Construction and Building Materials*, 2013, 45, 275-281.

Modolo, R. C. E., T. Silva, L. Senff, L. A. C. Tarelho, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira and L. Silva. Bottom ash from biomass combustion in BFB and its use in adhesive-mortars. *Fuel Processing Technology*, 2015, 129, 192-202.

Modolo, R. C. E., L. A. C. Tarelho, E. R. Teixeira, V. M. Ferreira and J. A. Labrincha. Treatment and use of bottom bed waste in biomass fluidized bed combustors. *Fuel Processing Technology*, 2014, 125, 170-181.

Mohammed, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. *Construction and Building Materials*, 2017, 140, 10-19.

N

Nunes, L. J. R., J. C. O. Matias and J. P. S. Catalão. Mixed biomass pellets for thermal energy production: A review of combustion models. *Applied Energy*, 2014, 127, 135-140.

Nunes, L. J. R., J. C. O. Matias and J. P. S. Catalão. Biomass in the generation of electricity in Portugal: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 71, 373-378.

O

Oner, A. and S. Akyuz. An experimental study on optimum usage of GGBS for the compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 2007, 29(6), 505-514.

P

Pan, J. R., C. Huang, J.-J. Kuo and S.-H. Lin. Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement. *Waste Management*, 2008, 28(7), 1113-1118.

Pan, R., C.-P. Huang and S. Lin. Reuse of Fresh Water Sludge in Cement Making. 2004. p. 183-188.

Papatzani, S., K. Paine and J. Calabria-Holley. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials*, 2015, 74, 219-234.

Pardo, N., J. A. Moya and A. Mercier. Prospective on the energy efficiency and CO₂ emissions in the EU cement industry. *Energy*, 2011, 36(5), 3244-3254.

Pavlíková, M., L. Zemanová, J. Pokorný, M. Záleská, O. Jankovský, M. Lojka, D. Sedmidubský and Z. Pavlík. Valorization of wood chips ash as an eco-friendly mineral admixture in mortar mix design. *Waste Management*, 2018, 80, 89-100.

R

Rahman, A., M. G. Rasul, M. M. K. Khan and S. Sharma. Impact of Alternative Fuels on the Cement Manufacturing Plant Performance: An Overview. *Procedia Engineering*, 2013, 56, 393-400.

Rajamma, R., R. J. Ball, L. S. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J. A. Labrincha and V.M. Ferreira. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2?3), 1049-1060.

Rajamma, R., L. Senff, M. J. Ribeiro, J. A. Labrincha, R.J. Ball, G.C. Allen and V.M. Ferreira. Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 77, 1-9.

Ramos, T., A. M. Matos, B. Schmidt, J. O. Rio and J. S. Coutinho. Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability. *Construction and Building Materials*, 2013, 47, 1001-1009.

Rana, A., P. Kalla and L. J. Csetenyi. Sustainable use of marble slurry in concrete. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 94, 304-311.

Rana, A., P. Kalla, H. K. Verma and J. K. Mohnot. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 135, 312-331.

Reig, L., M. A. Mas, J. Monzo, M. Borrachero and J. Paya. Ceramic tiles waste as replacement material in Portland cement. *Advances in Cement Research*, 2015, 28(4), 1-12.

Richardson, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8), 1131-1147.

Richardson, I. G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnance slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 2004a, 34, 1733-1777.

Richardson, I. G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnance slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 2004b, 34(9), 1733-1777.

Richardson, I. G., A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves and C. M. Dobson. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(9), 2285-2288.

Richardson, I. G. and G. W. Groves. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 1992, 22(6), 1001-1010.

Richardson, I. G. and G. W. Groves. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(1), 131-138.

Rivera Lozano, J. Hidratación de Pastas de Cemento con Adiciones Activas. Subproductos industriales y Materiales de Desecho. Universidad Autónoma de Madrid, 2004.

Rodrigues, R., J. De Brito and M. Sardinha. Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge. *Construction and Building Materials*, 2015, 77, 349-356.

Rojas, M. F., X. As and M. I. Sánchez De Rojas. The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(5), 643-649.

Rojas, M. and J. Cabrera. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(1), 133-138.

Rosales, J., M. Cabrera, M. G. Beltrán, M. López and F. Agrela. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 154, 424-435.

S

San Juan, M. A. Determinación de los componentes del cemento. *Cemento Hormigón*. 2010, 937, 1-34.

San Juan, M. A. Cemento y hormigón en la economía circular. *Cemento Hormigón*. 2016, 96, 6-16.

- Sánchez De Rojas, M. I., J. Rivera And M. Frías. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(6), 945-949.
- Sánchez de Rojas, M. I., M. Frias, J. Rivera, M. J. Escorihuela and F. P. Marín. Research about the pozzolanic activity of waste materials from calcined clay. *Materiales de Construcción*, 2001a, 51(261), 45-52.
- Sánchez de Rojas, M. I., F. P. Marin, M. Frias and J. Rivera. Viability of utilization of waste materials from ceramic products in precast concretes. *Materiales de Construcción*, 2001b, 51(263-64), 149-161.
- Sanchez De Rojas, M. I., F. Marin, J. Rivera and M. Frias. Morphology and properties in blended cements with ceramic wastes as a pozzolanic material. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(12), 3701-3705.
- Sánchez De Rojas, M. I., F. P. Marin, M. Frias and J. Rivera. Properties and performances of concrete tiles containing waste fired clay materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90, 3559-3565.
- Sánchez de Rojas, M. I., M. Frias, O. Rodriguez and J. Rivera. Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(5), 1543-1551.
- Sanjuán, M. A. and S. Chinchón. Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland. Edtion ed. Alicante (España): Universidad de Alicante, 2014. ISBN 978-84-9717-305-6.
- Schiemenz, K. and B. Eichler-Löbermann. Biomass ashes and their phosphorus fertilizing effect on different crops. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2010, 87(3), 471-482.
- Schneider, M., M. Romer, M. Tschudin and H. Bolio. Sustainable cement production-present and future. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(7), 642-650.
- Schoon, J., K. De Buysser, I. Van Driessche and N. De Belie. Feasibility study on the use of cellular concrete as alternative raw material for Portland clinker production. *Construction and Building Materials*, 2013, 48, 725-733.
- Schoon, J., K. De Buysser, I. Van Driessche and N. De Belie. Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 58, 70-80.
- Schöler, A., B. Lothenbach, F. Winnefeld and M. Zajac Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 55, 374-382.
- Scrivener, K. Options for the future of cement. *Special Issue - Future Cements*, 2014. p. 11-21.
- Scrivener, K., F. Martirena, S. Bishnoi and S. Maity. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research*, 2018a, 114, 49-56.

Scrivener, K. L., V. M. John and E. M. Gartner. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 2018b, 114, 2-26.

Shi, H.-S., B.-W. Xu and X.-C. Zhou. Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete. *Construction and Building Materials*, 2009, 23(5), 1980-1985.

Shih, P.-H., J.-E. Chang And L.-C. Chiang. Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(11), 1831-1836.

Shvarzman, A., K. Kovler, G. S. Grader and G. E. Shter. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(3), 405-416.

Siddique, R. and M. I. Khan. Supplementary Cementing Materials. *Supplementary Cementing Materials*, 2011, 1-287.

Sigvardsen, N. M., G. M. Kirkelund, P. E. Jensen, M. R. Geiker and L.M. Ottosen. Impact of production parameters on physiochemical characteristics of wood ash for possible utilisation in cement-based materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 145, 230-240.

Silva, F. C., N. C. Cruz, L. A. C. Tarelho and S. M. Rodrigues. Use of biomass ash-based materials as soil fertilisers: Critical review of the existing regulatory framework. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 214, 112-124.

Skibsted, J. and M. D. Andersen. The Effect of Alkali Ions on the Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phase Resulting from Portland Cement Hydration Studied by ²⁹Si MAS NMR. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 96(2), 651-656.

Sklivaniti, V., P. E. Tsakiridis, N. S. Katsiotis, D. Velissariou, N. Pistofidis, D. Papageorgiou and M. Beazi. Valorisation of woody biomass bottom ash in Portland cement: A characterization and hydration study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1), 205-213.

Sorrentino, F. Lime saturation factor: new insight. *Cement Wapno Beton*, 2008, 13(2), 82-88.

Supino, S., O. Malandrino, M. Testa and D. Sica. Sustainability in the EU cement industry: the Italian and German experiences. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112, 430-442.

T

Tasong, W. A., S. Wild and R. J. D. Tilley. Mechanisms by which ground granulated blastfurnace slag prevents sulphate attack of lime-stabilised kaolinite. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(7), 975-982.

Taylor, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, 69(6), 464-467.

Taylor, H. F. W. Cement Chemistry. edited by A. PRESS. Edtion ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.

Tironi, A., M. A. Trezza, E. F. Irassar and A. N. Scian. Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity. *Procedia Materials Science*, 2012, 1, 343-350.

Tironi, A., M. A. Trezza, A. N. Scian and E. F. Irassar. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(2), 547-556.

Tosti, L., A. Van Zomeren, J. R. Pels and R. N. J. Comans. Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 134, 25-33.

Tosti, L., A. Van Zomeren, J. R. Pels, J. J. Dijkstra and R.N.J. Comans. Assessment of biomass ash applications in soil and cement mortars. *Chemosphere*, 2019, 223, 425-437.

Trezza, M. A., S. Zito, A. Tironi, E. F. Irassar and V.F. Rahhal. Portland blended cements: demolition ceramic waste management. *Materiales De Construccion*, 2017, 67(325).

Tsakiridis, P. E., S. Agatzini-Leonardou and P. Oustadakis. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 116(1), 103-110.

Tsakiridis, P. E., G. D. Papadimitriou, S. Tsvilis and C. Koroneos. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2), 805-811.

Tsakiridis, P. E., M. Samouhos, A. Peppas, N. S. Katsiotis and M. Beazi. Silico-aluminous bottom ash valorisation in cement clinker production: Synthesis, characterization and hydration properties. *Construction and Building Materials*, 2016, 126, 673-681.

u

UNE. UNE EN 196-8:2010. Métodos de ensayo de cementos. Parte 8: Determinación del calor de hidratación. Método por disolución. In.: Asociación Española de Normalización, 2010a.

UNE. UNE EN 933-9:2010+A1:2013. Ensayos para determinar las propiedades geométricas de los áridos. Parte 9: Evaluación de los finos. Ensayo de azul de metileno. In. Madrid: Asociación Española de Normalización, 2010b.

UNE. UNE-EN 196-5:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2011a.

UNE. UNE-EN 196-9:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 9: Determinación del calor de hidratación. Método semiadiabático. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2011b.

UNE. UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. In. Madrid: Asociación Española de Normalización, 2011c.

UNE. UNE 80305:2012. Cementos blancos. In. Madrid: Asociación Nacional de Normalización, 2012.

UNE. UNE EN 450-1:2013. Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad. In.: Asociación Española de Normalización, 2013.

UNE. UNE EN 196-2:2014. Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos. In.: Asociación Española de Normalización, 2014.

UNE. UNE EN 14216:2015. Cemento. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos especiales de muy bajo calor de hidratación. In. Madrid: Asociación Nacional de Normalización, 2015.

UNE. UNE 80303-2:2017. Cementos con características adicionales. Parte 2: Cementos resistentes al agua de mar. In. Madrid: Asociación Nacional de Normalización, 2017.

UNE. UNE-EN 196-1:2018. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2018.

V

Van Ruijven, B. J., D. P. Van Vuuren, W. Boskaljon, M. L. Neelis, D. Saygin and M. K. Patel. Long-term model-based projections of energy use and CO₂ emissions from the global steel and cement industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 2016, 112, 15-36.

Vardhan, K., S. Goyal, R. Siddique And M. Singh. Mechanical properties and microstructural analysis of cement mortar incorporating marble powder as partial replacement of cement. *Construction and Building Materials*, 2015, 96, 615-621.

Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen and C. G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, 89(5), 913-933.

Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen and C. G. Vassileva. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 2013a, 105, 40-76.

Vassilev, S. V., D. Baxter and C. G. Vassileva. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel*, 2013b, 112, 391-449.

Vassilev, S. V. and C. G. Vassileva. Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview. *Fuel*, 2016, 181, 1-33.

Vassilev, S. V., C. G. Vassileva and V. S. Vassilev. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*, 158, 330-350.

Vigil De La Villa, R., M. Frías, R. García-Giménez, S. Martínez-Ramírez and L. Fernández-Carrasco. Chemical and mineral transformations that occur in mine waste and washery rejects during pre-utilization calcination. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 132, 123-130.

Vigil De La Villa, R., O. Rodríguez, R. García and M. Frías. Mineral phases in an activated kaolinitic waste blended cement system. *Applied Clay Science*, 2010, 50(1), 137-142.

Vijayalakshmi, M., A. S. S. Sekar and G. Ganesh Prabhu. Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. *Construction and Building Materials*, 2013, 46, 1-7.

Vizcaíno-Andrés, L. M., S. Sánchez-Berriel, S. Damas-Carrera, A. Pérez-Hernández, K. Scrivener and J. F. Martirena. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Materiales de Construcción*; 2015, 65(317).

Vázquez, T., F. Triviño and A. Ruiz De Gauna. *Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo*. Edtion ed. Madrid: Monografía del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja CSIC, 1976. ISBN 84-7292-253-7.

W

Wang, G., L. Shen and C. Sheng. Characterization of Biomass Ashes from Power Plants Firing Agricultural Residues. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1), 102-111.

Wang, Y., Y. Shao, M. D. Matovic and J. K. Whalen. Recycling combustion ash for sustainable cement production: A critical review with data-mining and time-series predictive models. *Construction and Building Materials*, 2016, 123, 673-689.

Ward, C. R. and D. French. Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry. *Fuel*, 2006, 85(16), 2268-2277.

Worrell, E. and C. Galitsky. Energy Efficiency Improvement Opportunities for the Cement Industry. 2008.

Worrell, E., L. Price, N. Martin, C. Hendriks and L. O. Meida. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annual Review of Energy and the Environment*, 2001, 26(1), 303-329.

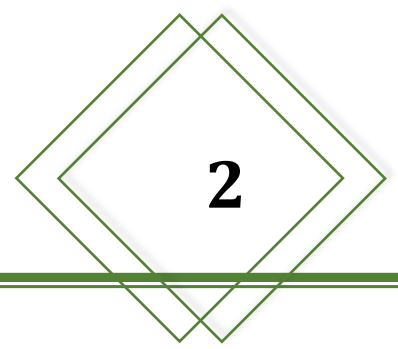
X

Xiao, J., W. Li, Y. Fan and X. Huang. An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996–2011). *Construction and Building Materials*, 2012, 31, 364-383.

Y

Yin, C., L. A. Rosendahl and S. K. Kær. Grate-firing of biomass for heat and power production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34(6), 725-754.

Capítulo



2



OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo principal a desarrollar en esta tesis es investigar los residuos de biomasa procedentes de diferentes plantas de producción de energía y calor de España en la fabricación y diseño de nuevos cementos más sostenibles con el medioambiente que presenten un menor contenido en clínker.

Para alcanzar este objetivo principal se llevarán a cabo los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar la situación actual de la gestión de los residuos de biomasa procedentes de plantas de producción de energía; así como analizar las diferentes aplicaciones de uso en la actualidad.
2. Realizar una caracterización física, química y microestructural de los residuos procedentes de diferentes plantas de producción de energía y calor; así como valorizar su actividad puzolánica.
3. Determinar y analizar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los nuevos cementos que incorporan estos residuos de biomasa como sustituto parcial de cemento.
4. Evaluación de los residuos de biomasa como una línea de actuación de la industria cementera para mejorar sus limitaciones en cuanto a las políticas encaminadas a una mayor sostenibilidad y mejora del medio ambiente.
5. Examinar la microestructura de los materiales de base cemento fabricados con estos residuos industriales.
6. Estudiar el proceso de hidratación de los nuevos cementos que incorporan estos residuos de biomasa.
7. Evaluar el comportamiento durable de los nuevos cementos con adiciones.
8. Proponer recomendaciones para el uso de los nuevos cementos dentro del campo de la ingeniería civil.

En el *primer objetivo*, fue analizada la gestión de los residuos de biomasa generados en las plantas de producción de energía en España y Europa desde el punto de vista socioeconómico actual, definiéndose primeramente el concepto de biomasa, clasificación de la biomasa y clasificación de los tipos de residuos de biomasa producidos en las plantas de producción de energía. También fueron examinados los trabajos de investigación que focalizaban su objetivo en el estudio de estos residuos, ya sea desde el punto de vista de la tecnología empleada en las plantas, la caracterización de los residuos de biomasa, así como la viabilidad de su empleo en diferentes aplicaciones, centrándose principalmente en el diseño de nuevos materiales de base cemento (cemento, morteros y hormigones) más sostenibles.

En cuanto al *segundo objetivo*, fueron determinadas las propiedades químicas, físicas y microestructurales de estos residuos de biomasa como nueva adición al cemento, comprobando si los requisitos especificados por la norma UNE EN 197-1: “*Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*” para las diferentes adiciones que se incluyen en los 27 cementos comunes establecidos en la norma se cumplen para estos residuos de biomasa que serán empleados como adición al cemento. A su vez, fueron comparadas las características de estos residuos de biomasa con las características de otras adiciones de naturaleza similar normalizadas o no. También fue evaluada la

actividad puzolánica de dichos residuos a través de un método químico acelerado de disolución de cal propuesto por otros autores en base a investigaciones previas, comparando los resultados obtenidos con los valores de otras adiciones de naturaleza similar.

Respecto al *tercer objetivo*, fue estudiada la influencia que tiene la sustitución parcial de cemento por esta nueva adición (residuos de biomasa procedentes de plantas de producción de energía) en las propiedades físicas, tales como el tiempo inicial y final de fraguado, densidad, estabilidad de volumen, demanda de agua, consistencia normal, superficie específica de BET y distribución de tamaño de partícula. Con respecto a las propiedades químicas se evaluaron la pérdida por calcinación, contenido de sulfatos (expresados como SO_3), contenido de cloruros y ensayo de puzolanidad. Igualmente, fueron determinadas y analizadas las propiedades mecánicas de los nuevos cementos diseñados con estos residuos de biomasa, haciendo especial énfasis en los resultados obtenidos en el ensayo a compresión para determinar el índice resistente de actividad. Adicionalmente, fue verificado el cumplimiento de los requisitos físicos, químicos y mecánicos correspondientes a los cementos tipo CEM II/A y tipo CEM IV/A recogidos en la norma UNE EN 197-1: *“Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”*.

En relación al *cuarto objetivo*, fue examinada la eficiencia energética en el diseño de nuevos cementos más sostenibles que utilizan los residuos de biomasa como sustituto parcial de cemento, comparando el consumo de energía requerida en su fabricación respecto al de un cemento portland CEM I.

En el *quinto objetivo* fue recogido uno de los aspectos esenciales en el diseño de nuevos cementos con residuos de biomasa, como es la microestructura de los morteros fabricados, ya que ésta tiene una gran relevancia en aquellas propiedades relacionadas con la durabilidad de los mismos. En este análisis microestructural no sólo fue incluido el estudio de la distribución de tamaño de poro y su relación con las propiedades mecánicas, sino que además fue examinada la morfología de los distintos productos de hidratación resultantes.

En referencia al *sexto objetivo*, fue estudiado el proceso de hidratación de pastas de cemento que incorporaban los residuos de biomasa como sustituto parcial de cemento desde el punto de vista de las modificaciones estructurales (MCL, relación C/S y Al/Si), producidas en el principal producto de hidratación (silicato cálcico hidratado, C-S-H) y su relación con los modelos estructurales teóricos reportados para dicho producto. Adicionalmente, fue analizado el efecto de estos residuos en el grado de hidratación del cemento portland y de las fases silicato principales del cemento (alita y belita).

En el *séptimo objetivo* fue realizado un análisis de la durabilidad de morteros fabricados a partir de los nuevos cementos diseñados con residuos de biomasa. Las propiedades durables determinadas fueron la resistividad eléctrica, los procesos de penetración de agua (absorción total y capilar), cambios dimensionales (retracción y expansión) y calor de hidratación. Este aspecto es de suma importancia para asegurar un buen comportamiento del mismo a lo largo de su vida útil.

Finalmente, en el *octavo objetivo* fue establecido unas recomendaciones sobre las posibles aplicaciones en el sector de la construcción y edificación de los cementos diseñados con los residuos de biomasa.

Capítulo

3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo, se lleva a cabo la descripción del procedimiento de toma de muestra de residuos de biomasa de las plantas y su tratamiento inicial. Asimismo, también se indica el fundamento teórico-práctico de las diferentes técnicas instrumentales empleadas en la presente tesis, así como se exponen las diferentes normas y métodos de ensayo empleados.

3.1. RECOGIDA Y PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

Los residuos de biomasa empleados en la presente tesis proceden de tres plantas diferentes de producción de energía y calor localizadas en España. En estas plantas de producción de energía y calor se emplea la parrilla vibratoria como tecnología para la combustión de la biomasa, produciéndose dos tipos de residuos: cenizas volantes de biomasa (BFA) y mayoritariamente cenizas de cenicero de biomasa (BBA), que en algunas ocasiones se denominan coloquialmente dentro del ámbito de las plantas de producción de energía como escorias de biomasa. El origen de la biomasa combustionada en cada planta y la temperatura de combustión empleada es diferente. En la planta 1 y 2, se generan BBA, denominadas en la presente tesis como S1 y S2, respectivamente, a partir de la combustión de biomasa 100 % herbácea de paja de trigo, centeno, avena, maíz, etc. a una temperatura aproximada de 1200 °C. En cambio, en la planta 3, se genera BBA, denominada como S3, a partir de la combustión de un 60 % de biomasa herbácea y un 40 % de biomasa forestal tipo leñoso. La biomasa herbácea al igual que en las plantas 1 y 2 se trata de paja de trigo, centeno, avena, maíz, etc. y la biomasa forestal consta de un 80 % de restos de poda de pino y eucalipto, un 15 % de encina y un 5 % de árboles frutales y chopo.

Los residuos de biomasa tipo cenizas de cenicero (BBA) procedentes de estas plantas de producción de energía y calor pueden ser clasificados de acuerdo a la normativa europea de residuos bajo el código LER 10 01 correspondiente a cenizas de cenicero, escorias y polvo de caldera con excepción del polvo de caldera de hidrocarburos.

Estos residuos de biomasa (BBA) fueron recogidos directamente de los depósitos en los cuales las plantas de producción de energía acopian dichos residuos, realizándose una toma aleatoria en diferentes regiones y a diferentes alturas para obtener una muestra representativa. Los residuos de biomasa fueron secados en una mufla de laboratorio a 100 °C durante 24 h para eliminar la humedad y posteriormente molidos en un molino de bolas durante aproximadamente 45 ± 15 minutos hasta conseguir que al menos el 55 % de la muestra tuviera un tamaño de partícula de 63 μm (ver Figura 3.1).



Figura 3.1 Tratamiento inicial de los residuos de biomasa (cenizas de cenicero, BBA) procedentes de plantas de producción de energía y calor empleadas en la presente tesis.

Finalmente, los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) secos y molidos fueron sometidos a un método de cuarteo repetidamente hasta reducir el volumen de cenizas a un tamaño adecuado para llevar a cabo los ensayos de laboratorio. Posteriormente, fueron almacenados en botes herméticos apartados de cualquier fuente de calor o de luz hasta su uso para los diferentes ensayos.

Los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) tratados según el procedimiento descrito anteriormente fueron caracterizados química y mineralógicamente a través de la fluorescencia de rayos X (XRF) y la difracción de rayos X (XRD), respectivamente. También fueron caracterizados físicamente mediante la difracción de rayo láser y las isotermas de absorción de nitrógeno-BET.

3.2. DISEÑO DE NUEVOS CEMENTOS ECO-EFICIENTES y FABRICACIÓN DE MORTEROS Y PASTAS

A partir de los residuos de biomasa tratados (S1, S2 y S3) que han sido descritos anteriormente fueron diseñados nuevos cementos eco-eficientes con un menor contenido de clínker mediante la sustitución parcial de un cemento portland CEM I 42.5 R, en porcentajes en peso de 10 % y 20 %. Con estos nuevos cementos eco-eficientes fueron fabricadas probetas prismáticas de mortero de 4 x 4 x 16 cm y de 1 x 1 x 6 cm para pastas. Adicionalmente, se fabricaron probetas de mortero y pasta patrón con el cemento portland CEM I 42.5 R.

En la Tabla 3.1 se muestra un esquema de los morteros y pastas preparadas. En este sentido, reseñar que, aunque la denominación de los morteros y las pastas es la misma serán tratadas en capítulos independientes, capítulo 5 y 6 para morteros y capítulo 7 para pastas.

Los morteros con y sin adición de residuos de biomasa fueron amasados según la norma UNE EN 196-1 (UNE 2018) (inicialmente el cemento y el agua se amasan 30 s a 140 rpm, posteriormente en los 30 s siguientes se añade la arena normaliza y a continuación se amasa 30 s a 285 rpm, una parada de 90 s y un último amasado a 285 rpm durante 60 s). La relación agua/sólido empleada fue de 0.5. Se prepararon probetas prismáticas de 4 x 4 x 16 cm, llenando para ello los moldes en dos capas, sometiendo a cada capa a 60 golpes a razón de 1 segundo por cada golpe en la compactadora automática (véase Figura 3.2). Inicialmente las probetas fueron curadas en los moldes a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y 95% de humedad relativa en una cámara húmeda durante 24 horas y posteriormente fueron desmoldadas y curadas bajo agua hasta la fecha de ensayo (2, 7, 28, 90, 180 y 365 días).

Tabla 3.1 Designación y descripción de las mezclas fabricadas con y sin adición de residuos de biomasa

Designación mezclas	Morteros	Pastas	Morteros	Pastas
	Composición del cemento (wt%)		Relación cemento : arena	
OPC	100% CEM I 42.5 R		1:3	-
OPC+10S1	90% CEM I 42.5 R + 10% S1	-	1:3	-
OPC+10S2	90% CEM I 42.5 R + 10% S2	-	1:3	-
OPC+10S3	90% CEM I 42.5 R + 10% S3	-	1:3	-
OPC+20S1	80% CEM I 42.5 R + 20% S1		1:3	-
OPC+20S2	80% CEM I 42.5 R + 20% S2		1:3	-
OPC+20S3	80% CEM I 42.5 R + 20% S3		1:3	-

Las pastas fueron amasadas según la norma UNE EN 196-3 (UNE 2017) (90 s a 140 rpm, una parada de 30 s y 90 s a 140 rpm), con una relación agua/sólido = 0.5. El llenado de los moldes se realizó en dos capas, sometiendo cada una de las capas a veinte golpes a razón de 1 s por golpe en la mesa de sacudidas (véase Figura 3.2). Inicialmente las probetas fueron curadas en los moldes a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y 95% de humedad relativa en una cámara húmeda durante 24 horas y posteriormente fueron desmoldadas y curadas bajo agua hasta la fecha de ensayo (180 días).

Tanto de morteros como de las pastas se guardó un trozo de probeta “congelado” para proceder a un estudio de caracterización de las fases hidratadas formadas en los nuevos sistemas cementante a través de las diferentes técnicas instrumentales que serán expuestas a continuación. Se debe aclarar que término “congelación” en la química del cemento, se refiere al proceso efectuado para parar la reacción de hidratación de la pasta o mortero, esto es, para eliminar el agua de hidratación. Este proceso de

congelación consistió en introducir el trozo de probeta en un bote con acetona, a las 24 h se saca y se seca a vacío hasta pesada constante.

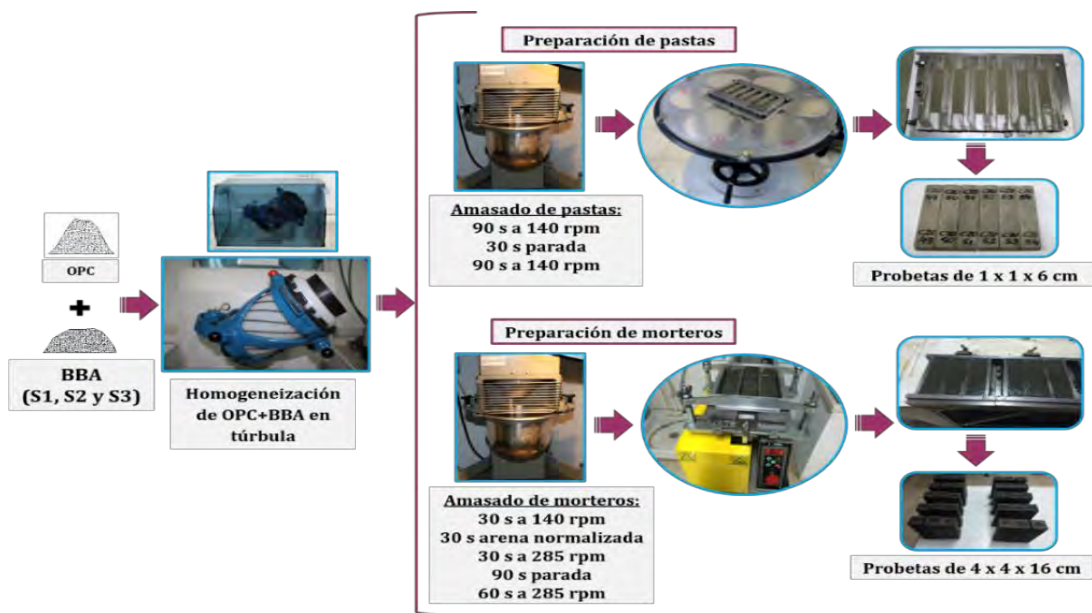


Figura 3.2 Esquema de la preparación de las probetas prismáticas de pasta y mortero de los nuevos cementos eco-eficientes diseñados (OPC+BBA)

Tanto de morteros como de las pastas se guardó un trozo de probeta “congelado” para proceder a un estudio de caracterización de las fases hidratadas formadas en los nuevos sistemas cementante a través de las diferentes técnicas instrumentales que serán expuestas a continuación. Se debe aclarar que término “congelación” en la química del cemento, se refiere al proceso efectuado para parar la reacción de hidratación de la pasta o mortero, esto es, para eliminar el agua de hidratación. Este proceso de congelación consistió en introducir el trozo de probeta en un bote con acetona, a las 24 h se saca y se seca a vacío hasta pesada constante.

3.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describen las técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de las muestras estudiadas.

3.3.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Esta técnica destructiva permite determinar la composición química elemental de un material, tanto en estado sólido como líquido. El fundamento consiste en irradiar la muestra con un haz de rayos X de alta energía, de manera que al chocar con la muestra se produce la expulsión de los electrones internos de los átomos que han absorbido la radiación y cuando los electrones externos caen a los huecos dejados por los electrones internos se produce fluorescencia de rayos X con una longitud de onda mayor que la radiación incidente y que es característica de los átomos que la producen, permitiendo, por tanto, identificar el elemento que la origina y a través de la medición de intensidad de dicha radiación, se puede

llevar a cabo un análisis cuantitativo de la muestra bajo estudio mediante una curva de calibrado adecuada (Faraldos and Goberna 2019).

La XRF fue realizada con un espectrómetro de rayos X por dispersión de longitudes de onda, modelo S8 TIGER de Bruker; que utiliza el software standardless QUANT EXPRESS de SPECTRAplus (véase Figura 3.3-a). Las muestras (cemento patrón y los residuos de biomasa) se prepararon en pastillas mediante fusión con tetraborato de litio en crisol de platino/oro.

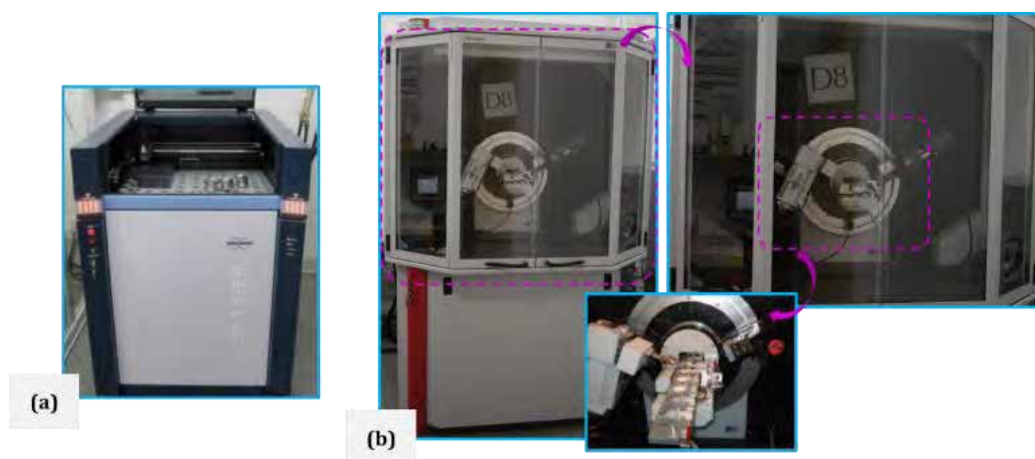


Figura 3.3 (a) Espectrómetro de XRF y (b) Espectrómetro de XRD

3.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica no destructiva permite identificar la composición mineralógica de compuestos cristalinos o semicristalinos de una muestra, debido a que cada fase cristalina presenta un difractograma característico.

El fenómeno de difracción se produce como resultado de la interacción de un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda λ y un ángulo de incidencia θ , incide sobre una estructura ordenada en el espacio, de manera que los planos cristalográficos que reflejan la radiación X son aquellos que cumplen la ley de Bragg (véase Ecuación 3-1):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{(Ecuación 3-1)}$$

donde: d , es la distancia interplanar; λ , es la longitud de onda del rayo X incidente; θ , es el ángulo de incidencia; y n , es un número entero que representa el orden de difracción.

La XRD fue realizada con un difractómetro Bruker D8 Advance que consta de un tubo de rayos X con ánodo de Cu (radiación $1.54 \text{ \AA} \text{ CuK}\alpha$) que opera habitualmente a 40 kV y 30 mA, con detector Lynxeye y filtro Ni K-beta (véase Figura 3.3-b). El registro de los difractogramas de las muestras en polvo se realizó en un rango de 2θ de 5° a 60° con un tiempo de paso de 0.5 s y un tamaño de paso de 0.019736° .

3.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica destructiva proporciona información sobre las vibraciones de los enlaces químicos de un material. Se fundamenta en la interacción de la materia con la radiación infrarroja que corresponde con la región del espectro electromagnético que abarca longitudes de onda de 14300 cm^{-1} a 10 cm^{-1} , de manera que el material bajo estudio absorbe energía infrarroja que genera una transición entre niveles vibracionales dentro del estado electrónico en el que se encuentre cada especie. Esto permite la identificación de especies químicas a través de la frecuencia o número de onda a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro de infrarrojo.

Los análisis llevados a cabo por FT-IR fueron realizados sobre pastillas de KBr, para ello se molió 1 mg de muestra problema con 300 mg de KBr en un mortero de ágata y posteriormente se compactó a vacío en un molde hasta obtener una pastilla transparente que se coloca en el espectrómetro de FT-IR. El espectrómetro utilizado fue un Nicolet 6700 FT-IR que opera en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} (véase Figura 3.4).

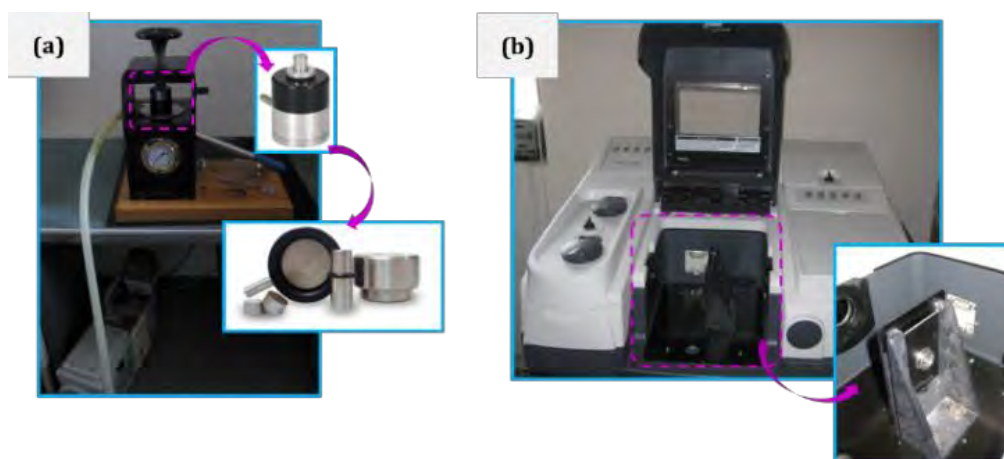


Figura 3.4 (a) Prensa y molde para preparar la pastilla de KBr y (b) espectrómetro de FT-IR

3.3.4. Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA)

El DTA informa sobre las transformaciones físico-químicas que experimentan las muestras con la variación de la temperatura, midiendo la diferencia de temperatura entre la muestra bajo estudio y una muestra de referencia de un material inerte, de acuerdo a $\Delta T = T_{\text{muestra}} - T_{\text{referencia}}$. Ahora bien, toda transformación físico-química que sufre un compuesto lleva implícito un intercambio de calor con el medio que le rodea. De manera que las transformaciones endotérmicas son aquellas que absorben calor, esto es, la temperatura de la muestra es menor que la de la referencia (ΔT es negativo). Este es el caso de las reacciones de dehidroxilación, deshidratación, fusión, evaporación, etc. En cambio, las transformaciones exotérmicas son las que ceden calor, esto es, la temperatura de la muestra es mayor que la de la referencia (ΔT es positivo), siendo el caso de las reacciones de oxidación como la combustión de materia orgánica, oxidación de sulfitos, de ion ferroso, etc. (Pansu and Gautheyrou 2006). Por tanto,

esta técnica permite identificar los compuestos presentes en las muestras bajo estudio debido a que dichos compuestos presentan picos característicos en las curvas del DTA. No obstante, se debe resaltar que la temperatura a la cual se observan dichos picos endotérmicos o exotérmicos dependen de varios factores como la velocidad de calentamiento aplicada o la atmósfera empleada (dinámica o estática) (Hatakeyama 1998; Pansu and Gautheyrou 2006). En general, se observa un desplazamiento hacia mayores temperaturas del pico con el incremento de la velocidad de calentamiento. En el caso de DTA realizados bajo condiciones de atmósfera estática, los productos gaseosos formados en la transformación físico-química no pueden ser eliminados rápidamente desde la vecindad de la muestra, lo cual conduce a un presión parcial de los productos y a un incremento de la temperatura de reacción (Hatakeyama 1998). El análisis termogravimétrico determina la variación de peso en función de la temperatura, representándose la variación en peso en tanto por ciento o en miligramos. Este análisis permite la obtención de resultados cuantitativos.

A veces, es útil realizar la segunda deriva de la variación de peso con el tiempo o la temperatura, conocida como curva DTG (termogravimetría derivada o curva derivatométrica). Así, cuando la variación de peso es nula se obtiene la línea base donde $dm/dT=0$, mientras que las curvas muestran puntos de inflexión en la zona donde las variaciones de masa alcanzan su máximo (Pansu and Gautheyrou 2006).

El equipo utilizado fue un SATQ600 de TA Instruments que permite el registro simultáneo del DTA y el TGA (véase Figura 3.5). Las condiciones empleadas fueron: aproximadamente 40 mg de muestra, velocidad de calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 25°C hasta 1000°C en atmósfera dinámica de nitrógeno ($100\text{ ml}/\text{min}$), utilizando como referencia Al_2O_3 en la misma cantidad que la muestra bajo estudio.

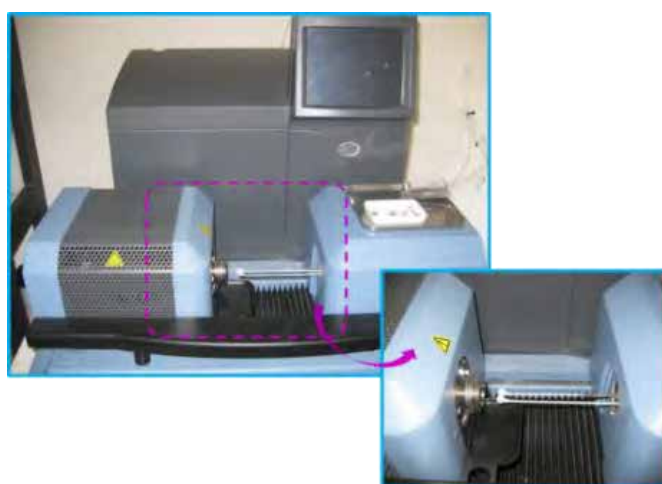


Figura 3.5 Equipo de análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

3.3.5. Resonancia magnética nuclear de sólidos (NMR)

Esta técnica no destructiva permite deducir la estructura molecular de materiales tanto cristalinos como de escaso orden estructural o incluso amorfos. La resonancia magnética nuclear se fundamenta en que

los núcleos atómicos con un número impar de protones y/o neutrones tiene un momento magnético y momento angular intrínseco, esto es posee un espín nuclear (I), que puede interactuar con un campo magnético externo (B_0). Los núcleos activos en NMR deben poseer un espín nuclear distinto de cero. En los experimentos de NMR, los núcleos son capaces de orientarse en la dirección de un campo magnético estático (B_0) describiendo un movimiento de precesión, a una frecuencia proporcional a dicho campo magnético, llamada frecuencia de Larmor. Ahora bien, cuando se aplica un campo magnético oscilante (B_1) perpendicular al campo magnético estático en forma de un pulso de radiofrecuencia (MHz) a la misma frecuencia en la que los núcleos precesan son capaces de absorber radiación electromagnética y devolver la energía en forma de fotón también a la frecuencia de Larmor. La frecuencia exacta a la que tiene lugar esta absorción depende del entorno del núcleo atómico observado, de manera que se puede elucidar la estructura química de un material. Las principales propiedades de la energía devuelta son recogidas en los que se conoce como señal FID (free induction decay), la cual es procesada a través de una transformada de Fourier conduciendo a la obtención del espectro de NMR.

La resonancia magnética nuclear de sólidos debe realizarse con rotación en ángulo mágico (MAS: "magic angle spinning"), que consiste en hacer rotar la muestra a alta velocidad (superiores a 2 kHz) en un ángulo de 57.4° respecto al campo aplicado.

La información obtenida por esta técnica se recoge en los espectros que muestran diferentes picos, los cuales se caracterizan por cuatro parámetros: i) el desplazamiento químico (expresado en ppm y designado como δ), que es la posición en el espectro a la cual aparece el pico y depende del entorno del núcleo bajo estudio (Engelhardt 1989); ii) intensidad (área bajo el pico), la cual está directamente relacionada con el número de los respectivos átomos de resonancia presentes en la muestra (Engelhardt 1989); iii) anchura (ancho a mitad de altura del pico), el cual depende de la cristalinidad de la muestra (Engelhardt 1989); y iv) forma del pico, la cual se relaciona con formas gaussianas o lorencianas o mezcla de ambas.

En concreto se realizaron estudios de NMR con rotación en ángulo mágico del núcleo ^{29}Si que tiene un spin nuclear distinto de cero ($I = \frac{1}{2}$), baja abundancia (4.7%) y débil constante giromagnética. Los rangos típicos de los desplazamientos químicos de ^{29}Si de los silicatos que se designan como unidades: $\text{Si}(\text{O})_4$, $_{\text{n}}(\text{OSi})_{\text{n}}$ y abreviadamente como unidades Q^{n} , donde Q es un grupo (tetraedro) SiO_4^{4-} conectado vía oxígeno a otro grupo SiO_4^{4-} , y n ($0 \leq n \leq 4$) representa la conectividad de los tetraedros, esto es, el número de oxígenos que comparte con otro tetraedro, se muestra en la Figura 3.6-(a). De manera que las unidades: i) Q^1 representan tetraedros de final de cadena o dímeros; ii) Q^2 tetraedros de mitad de cadena; iii) Q^3 tetraedros ramificados en el plano ("branching sites"); y iv) Q^4 tetraedros ramificados tridimensionalmente ("cross-linking") (Engelhardt 1989; Magi et al. 1984). En la Figura 3.7 se muestra los diferentes grados de polimerización descritos para los silicatos.

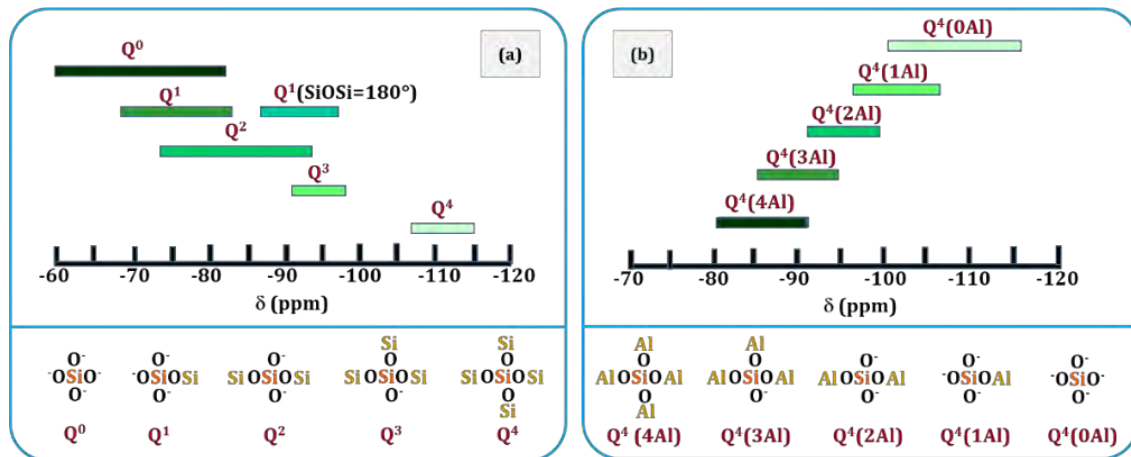


Figura 3.6 Desplazamiento químico de ^{29}Si de: **(a)** silicatos con diferentes grados de condensación de unidades SiO_4^{4-} , descritos usando la notación de unidades Q^n . Los rangos dados están basados en el estudio de 60 minerales de silicato (Q^0 : neosilicatos; Q^1 : sorosilicatos; Q^2 : inosilicatos; Q^3 : filosilicato y Q^4 : tectosilicatos) (Magi et al. 1984); y **(b)** aluminosilicatos, descritos usando la notación $Q^n(mAl)$.

Basada y modificada de (Engelhardt 1989; Klinowski 1984)

Desplazamientos químicos a valores más negativos con el incremento del número de uniones $SiOSi$, esto es, con el aumento del grado de polimerización, es observado en la Figura 3.6-(a).

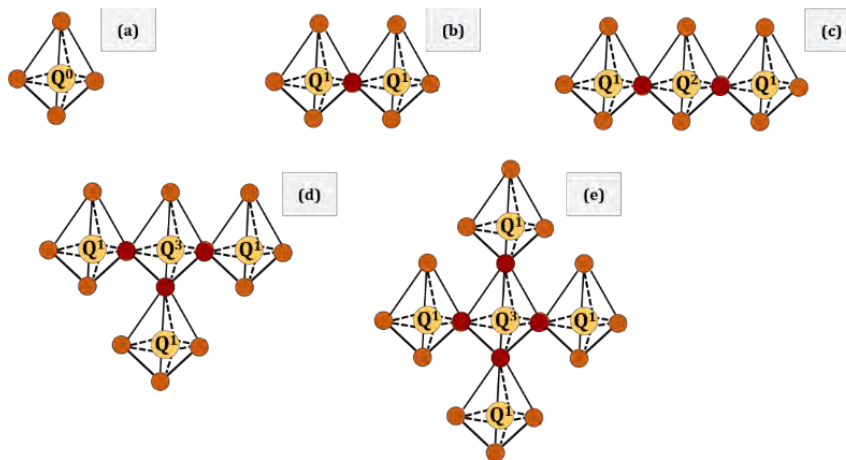


Figura 3.7 Grados de polimerización de los silicatos, donde se puede observar el número de oxígenos compartidos: (a) ninguno; (b) uno; (c) dos; (d) tres; y (e) cuatro. Basada y modificada de (Moon et al. 2016)

Para el caso de los aluminosilicatos, unidades $Si(OSi)_{4-m}(OAl)_m$ (designados como unidades $Q^n(mAl)$ abreviadamente), donde Q es un grupo (tetraedro) SiO_4^{4-} conectado vía oxígeno a otro grupo $SiOT$ donde $T=Si$ o Al con $m=0-4$, los desplazamientos químicos característicos se muestran en la Figura 3.6-(b). En la misma se observa desplazamientos químicos a valores menos negativos cuando se produce la sustitución de Si por Al en la segunda esfera de coordinación del átomo central de silicio con un número de uniones $SiOT$ dado, esto es con aumento del grado de sustitución del Al (Engelhardt 1989).

Los experimentos de ^{29}Si NMR con rotación en ángulo mágico de los residuos de biomasa de partida, así como de los nuevos eco-cementos diseñados anhidros y las pastas obtenidas a partir de estos nuevos cementos fueron realizados con espectrómetro Bruker Avance-400 (9.4T) del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICM-CSIC) (véase Figura 3.8-(a)), operando a la frecuencia de 79.4 MHz para el ^{29}Si . Para el registro de los espectros se empleó una secuencia de pulso sencilla con una duración de pulso de 5 μs , un tiempo de espera entre scans de 10 s y velocidad de rotación de 4 kHz. Las muestras en polvo se prepararon en rotores de 6 mm ZrO_2 con un volumen activo de muestra de 150 mg, quedando muy bien compactadas para que no se produzcan inestabilidades en el giro durante la adquisición del experimento. Para la referencia de los desplazamientos químicos (δ) de ^{29}Si se utilizó el caolín ($\delta=-91.5$ ppm) respecto al TMS ($\delta=0$).

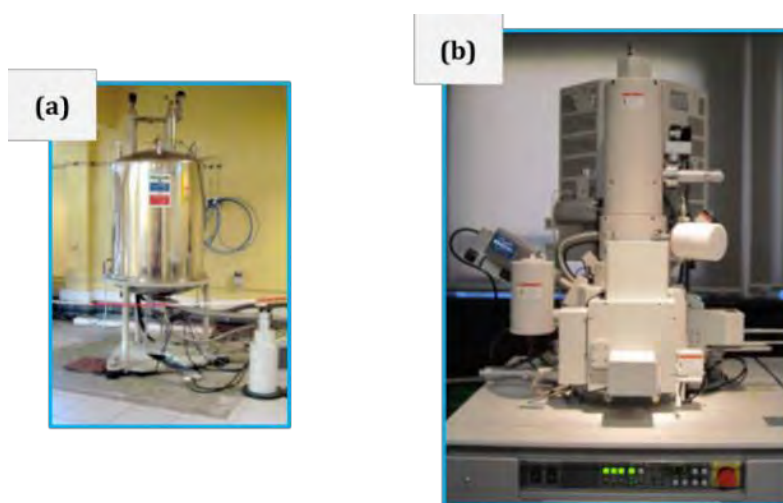


Figura 3.8 (a) Espectrómetro de NMR; y **(b)** Microscopio electrónico de barrido acoplado con EDX

El análisis de los espectros de ^{29}Si se realizó mediante su deconvolución o simulación empleando el programa MestReNova v.12. Para deconvolucionar o simular las señales características del cemento anhidro (alita y belita) fueron empleados tres picos, uno alrededor de -71.3 ppm que se asocia a la belita de acuerdo a la bibliografía (Cong 1993; Grimer 1985) y un conjunto de 2 señales más anchas a -69.89 ppm y -73.51 ppm debidas a la alita (Hjorth 1988), manteniendo la relación lorenciana/gausiana fija para todos los picos. Este procedimiento de simulación de la alita utilizando dos picos en su deconvolución es similar al utilizado por otros autores (Rawal 2010; Saez del Bosque et al. 2014). No obstante, este procedimiento no siempre es empleado ya que otros autores prefieren utilizar un mayor número picos, 3 (Brunet et al. 2010) o entre 9 y 12 picos con diferentes relaciones lorenciana/gausiana (Poulsen 2009; Skibsted 1995). Por otro lado, la simulación del silicato cálcico hidratado (C-S-H) o aluminosilicato cálcico hidratado (C-A-S-H) gel C-S-H se realizó utilizando tres picos en similitud a (Saez del Bosque et al. 2014).

La deconvolución o simulación de los espectros de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) anhidros, de los nuevos eco-cementos diseñados (OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3) y la parte correspondiente a estos

residuos en las pastas obtenidas de la hidratación de estos nuevos cementos eco-eficientes diseñados se realizó asumiendo que los diferentes residuos de biomasa no cambiaban de forma durante la hidratación. Esto es, se mantuvo fija la posición (desplazamiento químico en ppm con una variación de ± 0.5 ppm), el ancho a mitad de altura de pico (FWHM con una variación de ± 20 Hz), así como la forma del pico, relación L/G. De manera que se obtuvo un sub-espectro para cada una de los residuos de biomasa anhidros (S1, S2 Y S3) que fue re-escalado por un sencillo factor en cada uno de los espectros de las pastas de cemento con S1, S2 o S3, para proporcionar una contribución adecuada en la región correspondiente a las BBA que quedan sin reaccionar. Procedimientos similares de deconvolución con buenos resultados han sido empleados para cementos binarios con cenizas volantes de bajo contenido en hierro o con puzolanas naturales (Scrivener et al. 2015), también para el estudio de la hidratación de cementos tipo CEM V (Brunet et al. 2010) o para cementos binarios con escoria de activados con agua (Taylor et al. 2010) o activados alcalinamente (Bernal et al. 2013; Le Saoût et al. 2011).

3.3.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDX)

Esta técnica permite conocer la morfología de los componentes que constituyen el material, siendo muy útil, en la observación de los productos formados durante la hidratación del cemento. Cuando la microscopia electrónica de barrido es acoplada a un espectrómetro de energía de difracción de rayos X (EDX), además de la caracterización morfológica del material, se puede realizar un estudio directo de la composición química del material en una zona localizada.

La microscopía electrónica y el microanálisis por espectroscopia de energía de rayos X se basan en el hecho de que, al incidir un haz de electrones de alta energía (20-1500 kv) sobre una muestra, éste como consecuencia de la activación sufrida emite diferentes radiaciones electromagnéticas, tales como rayos X, electrones secundarios, retro-dispersados, etc. Estas señales, recogidas por varios detectores, permiten obtener una amplia información sobre la muestra bajo estudio (Rivera Lozano 2004). Concretamente, cuando los electrones secundarios son recogidos y transformados en imágenes se habla de microscopía electrónica de barrido (SEM). Cuando la señal recogida son rayos X se habla del análisis por espectroscopia de energías dispersivas (EDX). Esta radiación X es característica de cada elemento, función de su número atómico (Ley de Moseley) y su intensidad es proporcional a su concentración.

El microscopio utilizado fue un JEOL5400 acoplado a un espectrómetro de dispersión de rayos X de la marca Oxford Link-Isis-EDX (véase Figura 3.8-(b)). Las muestras analizadas por (SEM/EDX) fueron fijadas a un portamuestras metálico mediante una lámina biadhesiva de grafito, cuya superficie fue posteriormente metalizada con carbón para garantizar la conductividad y evitar que se no se enmascare ninguna de las señales de la muestra (Díaz Carretero et al. 2003).

3.3.7. Porosimetría por intrusión de mercurio (MIP)

La porosimetría por intrusión de mercurio proporciona información de la estructura porosa de los materiales. Esta técnica se fundamenta en el hecho de que el mercurio es un líquido que no moja las superficies, esto es, cuyo ángulo de contacto con la superficie sólida es mayor de 90° (concretamente 141.3°), y por ello, es introducido en los poros del material bajo estudio al aplicar una presión superior a la presión ejercida por la fuerza capilar. La Ecuación 3-2 que relaciona la presión aplicada sobre el sistema con el radio de poro penetrado, para un modelo de poro cilíndrico, fue propuesta por Washburn (Washburn 1921).

$$r^p = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{\Delta p} \quad (\text{Ecuación 3-2})$$

siendo: r^p : radio del poro (en μm); γ : tensión superficial de mercurio (484 mNm^{-1}); θ : ángulo de contacto (141°); y p : presión aplicada (en MPa)

Esta técnica permite determinar la porosidad total, el diámetro medio de poro y la densidad de distribución del tamaño de poro. Asimismo, indicar que esta técnica fue aplicada en el estudio de las pastas y morteros diseñados con el cemento comercial (CEM I 42.5 R) y con los nuevos cementos eco-eficientes con residuos de biomasa.

Los ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio se hicieron con un porosímetro de mercurio de Micromeritics Autopore IV 9500 (véase Figura 3.9-(a)), el cual alcanza una presión de 33.000 psi (227.5 MPa), lo que equivale a tamaños de poro de hasta 67 \AA . El proceso se inicia con una desgasificación de la muestra, esto es, desde vacío y aumentan lentamente la presión para provocar la penetración del mercurio en la red porosa del material. En cuanto a la preparación de la muestra es un tema complejo ya que no existe un consenso en la comunidad científica de cuáles deben ser las condiciones de preparación (Bermejo et al. 2010). En la presente tesis se realizó un secado a 40°C de las muestras bajo estudio hasta pesada constante.

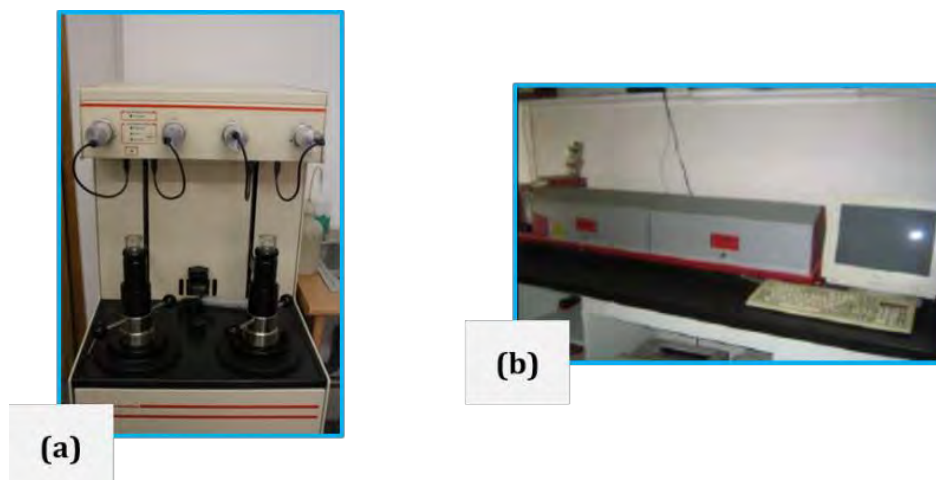


Figura 3.9 (a) Porosímetro de intrusión de mercurio; y **(b)** Difractómetro láser

3.3.8. Granulometría por difracción de rayo láser

La granulometría por difracción de rayo láser es empleada frecuentemente para el estudio de la distribución del tamaño de partícula de materiales de construcción (Frias et al. 1990; Frías and Sánchez de Rojas 1997; Frías et al. 1991), ya que el tamaño de partícula juega un papel importante en lo que a la reactividad del material se refiere (Kumar and Kumar 2011).

El fundamento de esta técnica consiste en hacer pasar un rayo láser monocromático expandido a través de una muestra pulverizada en seco o en una suspensión con un líquido no reactivo, de manera que la luz se difracta y produce una figura de difracción de simetría radial en el plano focal de la lente. Si todas las partículas iluminadas son del mismo tamaño, el rayo láser formará una figura de difracción, cuya energía de distribución sigue la Ley de Airy. Esto es, la intensidad luminosa de los anillos claros es directamente proporcional al número de partículas vistas con el haz luminoso y los radios de los anillos son inversamente proporcionales al diámetro de las partículas. Cuando las partículas tienen tamaños diferentes, la figura de difracción obtenida se basa en una superposición de imágenes de Airy, cada una de las cuales corresponde a un diámetro diferente de partícula. Finalmente, a partir de esta figura de difracción se obtiene la distribución granulométrica de una muestra dada, mediante el empleo de una serie de tratamientos y aproximaciones matemáticas (Frías et al. 1988).

El difractómetro láser empleado fue un Sympatec Helos 12 K (véase Figura 3.9-(b)), equipado con una lámpara de He/Ne de 5 mW, y dos sistemas de alimentación de la muestra (flujo gaseoso, aire o dispersante líquido no reactivo). Este equipo permite analizar distintos rangos de tamaño de partícula en función del juego de lentes utilizado, así como de la distancia focal a la cual se coloca el detector. En la Tabla 3.2 se muestra el rango de medida.

Tabla 3.2 Rango de medida en función de la distancia focal del difractómetro láser

Distancia focal (mm)	Rango de medida (μm)
0	0.18-35
100	0.9-175
200	1.8-350
500	4.5-875
1000	9-1750

Los análisis granulométricos de los residuos de biomasa tratados fueron llevados mediante la alimentación en húmedo utilizando como líquido dispersante inerte el alcohol isopropílico, lo cual permite la aplicación de ultrasonidos previamente para eliminar las fuerzas electrostáticas y Van der Waals existentes entre las partículas.

3.3.9. Isotermas de adsorción-desorción de gases por el método BET

La superficie específica es una propiedad de los sólidos expresada como la relación entre el área superficial total y la masa del sólido y su valor depende del tamaño de partícula y de la morfología de las mismas. En general, la superficie específica aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula y disminuye la isotropía de la misma (Ruíz-Santa Quiteria 2013).

La superficie específica del cemento patrón (CEM I 42.5 R), de los residuos de biomasa anhidros (S1, S2 y S3) y de los nuevos eco-cementos diseñados fue determinada con el estudio de las isotermas de absorción-desorción de N₂ siguiendo el método multipunto desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) (Brunauer et al. 1938).

Este método se basa en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, y se resume en la ecuación BET (Ecuación 3-3):

$$\frac{P}{V_{ads}(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{(Ecuación 3-3)}$$

donde: P, es presión parcial del gas que se adsorbe; P₀, es la tensión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción; V_m, es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa; C, es la constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato; y V_{ads}, es el volumen de gas adsorbido a la presión P.

Si se emplean los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de P/V_{ads}(P-P₀) frente a P/P₀ será una línea recta según la Ecuación 3-4. En esta recta, mediante la pendiente y la ordenada en el origen se pueden calcular los valores de C y V_m. En la práctica, esta linealidad se presenta para un cierto intervalo de valores de P/P₀. Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por la Ecuación 3-4:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{M \cdot g} \quad \text{(Ecuación 3-4)}$$

donde: V_m, es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa; N, es el número de Avogadro; A_m, es la sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido. Para el caso del nitrógeno, a la temperatura de condensación (-196 °C ó 77 K), se admite como valor de A_m 0.162 nm² (IUPAC); M, es el volumen molar; y g, es el peso de la muestra de adsorbente empleado.

El equipo utilizado fue un Micrometrics ASAP 2010 (véase Figura 3.10), usando nitrógeno y un rango de presión relativa de la absorción de 0.003-0.3. Previo al análisis, las muestras son desgasificadas a 50°C hasta alcanzar un vacío de 3-4 μm de Hg. La cantidad de muestra empleada fue de aproximadamente de 0.5 mg.



Figura 3.10 Equipo para el BET

3.3.10. Calorimetría semi-adiabática – Ensayo de Langavant

Para evaluar el calor de hidratación de los cementos se utiliza el método de Langavant o calorimetría semi-adiabática según la norma UNE EN 196-9 (UNE 2011b). Este método consiste en la determinación del calor emitido en función de la temperatura de un mortero en un calorímetro. Al cabo de un tiempo previamente fijado, el calor de hidratación del cemento contenido en la muestra mortero problema es igual a la suma del calor acumulado en el calorímetro y el calor disipado al exterior durante el periodo del ensayo. La elevación de la temperatura del mortero problema se compara con la temperatura de una muestra inerte en un calorímetro de referencia. En comparación con un mortero de referencia inerte. Este mortero de referencia consiste en una muestra de mortero mezclada al menos 12 meses antes para poder ser considerado como inerte o utilizar un cilindro de aluminio de la misma capacidad térmica que el bote del mortero y la muestra de mortero.

Inicialmente se prepara la muestra de mortero problema, pesando 450 ± 2 g de cemento, 1350 ± 5 g arena normalizada y 225 ± 1 g agua. El amasado se realiza vertiendo inicialmente la arena y luego el cemento en el cazo para amasar (homogeneizar) durante 30 s estos componentes a velocidad lenta, posteriormente se vierte el agua y se sigue amasando a velocidad lenta durante 60 s, posteriormente se amasa a velocidad rápida durante otros 60 s.

Una vez amasa el mortero, se introducen 1575 ± 1 g de mortero en el bote y se coloca la tapa para cerrar. Se introduce el vástago en el mortero y se rellena con aproximadamente 2.5 cm^3 de aceite para mejorar el contacto y la transmisión térmica entre el mortero problema y la sonda encargada de registrar la temperatura de hidratación del cemento. Una vez cerrado herméticamente el bote se introduce en el calorímetro de la marca Ibertest (modelo IB32-101E), que básicamente consiste en un vaso o recipiente Dewar, que se tapaná y posteriormente se introducirá la sonda encargada de recoger la variación de temperatura. Las variaciones de temperatura se registran con la ayuda del software WinLEct32 que

permite recoger al menos una medida en los primeros 30 minutos, posteriormente medidas cada hora durante las primeras 24 h de ensayo, luego cada 4 horas durante las siguientes 24 h y por último cada 6 horas hasta el final del ensayo. A partir de estos datos se calcula el calor de hidratación de acuerdo a la Ecuación 3-5.

$$Q = \frac{c}{m_c} \theta_i + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \cdot \theta_t \cdot dt \quad \text{(Ecuación 3-5)}$$

donde: Q, es el calor de hidratación; t, tiempo de hidratación (en h); c, capacidad térmica total del calorímetro (en J/K); m_c, masa de cemento contenida en la muestra ensayo (en g); α, coeficiente de pérdida de calor del calorímetro (en J/K·h); y θ_t, incremento de temperatura de la masa de mortero en el tiempo t (en K).

3.4. ENSAYOS MECÁNICOS

Se estudió la evolución del comportamiento mecánico con el tiempo de las pastas y morteros diseñados con los nuevos eco-cementos. En la Tabla 3.3 se muestra las edades de estudio.

Tabla 3.3 Edad de ensayo de las propiedades mecánicas de las pastas y morteros fabricados

Designación	Morteros	Pastas
	Edad (días)	
OPC	2, 7, 28, 90, 180 y 365	180
OPC+10S1	2, 7, 28, 90, 180 y 365	-
OPC+10S2	2, 7, 28, 90, 180 y 365	-
OPC+10S3	2, 7, 28, 90, 180 y 365	-
OPC+20S1	180	
OPC+20S2	180	
OPC+20S3	180	

La determinación de las resistencias mecánicas (resistencia a flexión, R_f y resistencia a compresión, R_c) de las probetas prismáticas de 1 x 1 x 6 cm de las pastas y de 4 x 4 x 16 cm de los morteros se realizó con una prensa Netzch 401-2 y una prensa IBERTEST modelo AUTOTEST-200/10 SW, respectivamente (véase Figura 3.11) de acuerdo a la norma UNE EN 196-1 (UNE 2018). Para el ensayo de flexotracción se aplica la carga verticalmente mediante los rodillos de carga sobre la cara lateral opuesta del prisma y se incrementa uniformemente a una velocidad de 50 ± 10 N/s hasta rotura. La R_f se calcula mediante la Ecuación 3-6:

$$R_f = \frac{1.5 \cdot F_f \cdot l}{b^3} \quad \text{(Ecuación 3-6)}$$

donde: b, es el lado de la sección cuadrada del prisma (en mm); F_f, es la carga aplicada en la mitad del prisma en la rotura (en N); y l, es la distancia entre soportes (en mm)

Para el ensayo de compresión se aumenta la carga uniformemente a una velocidad de 2400 ± 200 N/s hasta rotura. La R_c se calcula en MPa mediante la Ecuación 3-7:

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad \text{(Ecuación 3-7)}$$

donde: F_c , es la carga máxima de rotura (en N); y $1600 = 40 \times 40$, es la superficie de los platos o placas auxiliares (en mm^2).

El número de probetas ensayadas por mezcla de mortero diseñado y edad han sido 9 para flexión y 18 para compresión y para las pastas de los nuevos cementos 12 y 24 para flexión y compresión, respectivamente.



Figura 3.11 Prensa de rotura de morteros y pastas

3.4.1. Índice de actividad resistente (SAI)

El procedimiento seguido fue similar al propuesto en la norma europea EN 450-1 (UNE 2013) para cenizas volantes utilizadas como adición en la fabricación de hormigones. Este procedimiento ha consistido en la preparación de un mortero patrón, mezclando 1350 g de arena normalizada, 450 g de cemento y 225 ml de agua destilada en una amasadora con rotación planetaria durante 5 min. Las probetas fabricadas de $4 \times 4 \times 16$ cm fueron desmoldados a las 24 h para posteriormente sumergirlas en un baño de agua a $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 27 días. Para los nuevos eco-cementos binarios se sustituyó parte del cemento por cada uno de los tres residuos de biomasa estudiados (S1, S2 y S3), en porcentajes del 20 wt% (90 g), manteniendo la misma consistencia que el mortero patrón con una diferencia de ± 5 mm.

Los resultados de las resistencias a compresión son la media de seis determinaciones y son representados como el porcentaje de resistencia relativo al mortero patrón (mortero de OPC sin adición) de acuerdo a la Ecuación 3-8, que representa el índice de actividad resistente (SAI):

$$SAI = \left(\frac{\sigma_{\text{mortero de los nuevos eco-cementos}}}{\sigma_{\text{mortero patrón}}} \right) \times 100 \quad \text{(Ecuación 3-8)}$$

donde: $\sigma_{mortero\ de\ los\ nuevos\ eco-cementos}$ es la resistencia a compresión de los morteros con la adición del residuo de biomasa (20 wt%) (en MPa); y $\sigma_{mortero\ patrón}$ es la resistencia a compresión del mortero patrón (OPC) (en MPa).

3.5. ENSAYOS FÍSICOS

Las propiedades reológicas (tiempo inicial y final de fraguado) fueron determinados usando la aguja de Vicat sobre una pasta de consistencia normal y la estabilidad de volumen fueron determinada con las agujas de Le Chatelier de acuerdo todo ello a la norma UNE EN 196-3 (UNE 2017).

3.6. ENSAYOS DURABLES

La Tabla 3.4 muestra las propiedades durables evaluadas en los morteros diseñados con los nuevos eco-cementos, así como la metodología y el tamaño del molde utilizado en su estudio. Adicionalmente, indicar que para el estudio de las propiedades indicadas en la tabla se fabricaron morteros normalizados con una relación arena/ mezcla igual a 3:1, siguiendo el procedimiento recogido en la norma EN 196-1 (UNE 2018).

Tabla 3.4. Propiedades mecánicas, durables y estética analizadas

Propiedad	Norma	Tamaño del molde (mm)	Relación agua/sólido
Resistividad eléctrica	UNE 83988 (UNE 2014b)	40 x 40 x 160	0.50
Absorción total de agua	UNE 83980 (UNE 2014a)		
Absorción capilar de agua	UNE 83982 (UNE 2008)	40 x 40 x 160	0.50
Retracción por secado	UNE 80112 (UNE 2016)	25 x 25 x 285	0.47
Hinchamiento por agua			
Calorimetría	UNE EN 196-9 (UNE 2011b)	-	0.40

3.7. MÉTODO DE DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA.

3.7.1. Método de la determinación de la puzolanicidad – Ensayo de Frattini

La determinación de la puzolanicidad conocido como el método de Frattini es un ensayo exigido únicamente a los cementos puzolánicos (CEM IV) según la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011c). Sin embargo, suministra información valiosa sobre nuevas matrices cementantes diseñadas en las que parte del cemento es reemplazado por nuevos residuos.

El ensayo o método de Frattini se realiza de acuerdo a la norma UNE EN 196-5 (UNE 2011a), que consiste en determinar la puzolanicidad por comparación de la concentración del ion Ca^{2+} , expresado como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que contiene la disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, tras un periodo de tiempo fijo (8 y/o 15 días), con la cantidad de ion Ca^{2+} capaz de saturar una disolución de la misma alcalinidad . Se considera que el cemento cumple con el ensayo de puzolanicidad si la concentración de ion Ca^{2+} en la disolución es menor que la concentración de saturación, esto, es se encuentra por debajo de la curva de solubilidad del CaO mostrada en la Figura 3.12.

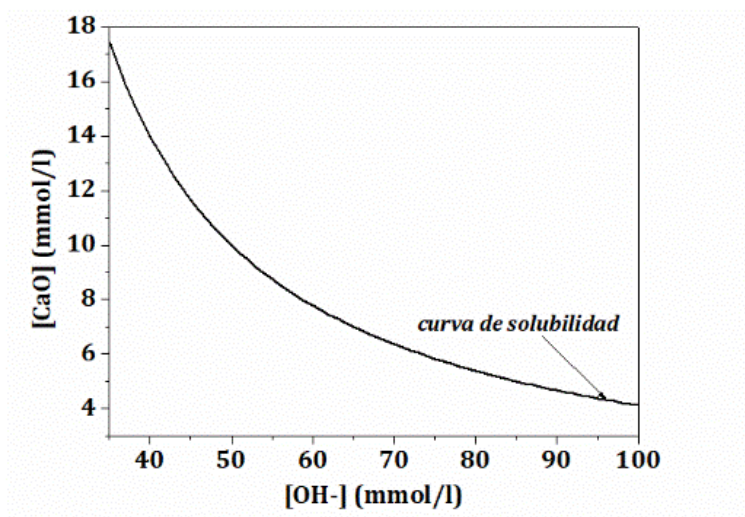


Figura 3.12 Diagrama para evaluación de la puzolanicidad

Este método consiste en obtener primeramente la muestra de cemento, en este caso se trata de los nuevos eco-cementos diseñados con residuos de biomasa (OPC+10S1, OPC+10S2, OPC+10S3, OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3) y el cemento de referencia (OPC). Se tomaron alrededor de 100 g de cemento problema por medio de un cuarteo que se tamizaron por debajo de 150 μm . El residuo retenido en el tamiz de 150 μm se molió hasta pasar por dicho tamiz.

En un bote hermético se añadió 100 ml de agua recién hervida y se coloca en la estufa a 40 °C hasta alcanzar la temperatura de equilibrio, posteriormente se introducen los 20 g del cemento obtenido anteriormente agitando vigorosamente durante 20 s, e inmediatamente después se coloca en la estufa a 40 °C. Transcurrido una edad de 8 o 15 días se procedió a un filtrado a vacío de la disolución con un embudo büchner usando papel de filtro doble para separar la fase líquida de la sólida. La fase líquida recogida en el matraz se cierra inmediatamente para evitar la carbonatación y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se determina la concentración de iones hidroxilo (OH^-) mediante una valoración volumétrica con ácido clorhídrico (0.1 N) utilizando como indicador naranja de metilo. La disolución valorada se guarda para hacer la determinación de la concentración de óxido de calcio. En primer lugar, se ajusta el pH a 12.5 ± 0.2 con una disolución de hidróxido sódico (4 N), utilizando un pH-metro.

Posteriormente se valora con una disolución 0.03 M de ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) y como indicador la murexida.

Adicionalmente, para comparar la actividad puzolánica de cada uno de los residuos de biomasa, se calcula la máxima concentración (Max [CaO]) para una concentración dada de [OH⁻] aplicando la Ecuación 3-9.

$$\text{Max [CaO]} = \frac{350}{[\text{OH}^-]^{-15}} \quad (\text{Ecuación 3-9})$$

3.7.2. Método químico acelerado – Disolución saturada de cal (DSC)

El método de la disolución saturada de cal fue desarrollado por el grupo Reciclado de Materiales del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC). Este ensayo se basa en un sistema químico simplificado donde se simulan las reacciones químicas que tendrían lugar cuando la posible adición puzolánica (residuo) es incorporada en la matriz cementante. Este ensayo es similar en cierta manera al ensayo de Frattini, aunque a diferencia de éste, el sistema está formado únicamente por la posible adición (en este caso los residuos de biomasa) y la disolución de portlandita, evitándose de este modo la interferencia de los componentes del cemento. En esta metodología al igual que en el ensayo de puzolanicidad se emplea una temperatura de 40 °C para acelerar las reacciones que tendrán lugar.

El método consiste en poner un gramo de muestra bajo estudio, en la presente tesis, son los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) en contacto con 75 ml de una disolución saturada de cal (de hidróxido cálcico saturada) con una concentración de 17.68 mmol/l a 40 ± 1°C en botes cerrados herméticamente durante las edades de ensayo deseadas. En este caso las edades fijadas fueron: 1, 3, 28 y 90 días.

A la edad fijada de estudio se realiza un proceso de filtrado a vacío para separar la fase acuosa de la sólida. De la fase acuosa se determina la concentración de iones Ca²⁺ en una valoración volumétrica con EDTA en concentración 0.01785 mol/l, utilizando calceína como indicador y el contenido de iones hidroxilo (OH⁻) es determinado mediante valoración volumétrica con ácido clorhídrico (HCl) 0.1mol/l, utilizando, esta vez, naranja de metilo como indicador.

El valor de la cal fijada ([CaO]_{fijada}), expresado en mmol/l para una determinada edad, se determina por diferencia entre el contenido de cal obtenido en la muestra de referencia saturada en cal, 17.68 mmol/l, ([CaO]_{blanco}), y el remanente en la fase acuosa relativa a la muestra bajo estudio ([CaO]_{remanente}), de acuerdo a la Ecuación 3-10:

$$[\text{CaO}]_{\text{fijada}} = [\text{CaO}]_{\text{blanco}} - [\text{CaO}]_{\text{remanente}} \quad (\text{Ecuación 3-10})$$

Por otra parte, de la fase sólida obtenida en el proceso de filtrado, se realizó un estudio mediante las técnicas instrumentales descritas anteriormente de las fases hidratadas que se formaron durante el ensayo, esto es, durante la reacción puzolánica. Para ello el residuo sólido obtenido fue “congelado” según el procedimiento descrito en el punto 3.2.

Adicionalmente, el comportamiento puzolánico de los residuos de biomasa fue estudiado tras una activación térmica ya que estudios previos indican que la activación térmica de algunos tipos de materiales en ocasiones incrementa la actividad puzolánica. Concretamente, la atención en la activación térmica se ha centrado en materiales arcillosos, principalmente caolinita natural, para la obtención de metacaolinita que presenta propiedades puzolánicas. Las investigaciones realizadas por Frías y colaboradores han establecido las bases científicas de la reacción puzolánica del metacaolín (Frias and Cabrera 2001; Frías and Cabrera 2000; Sánchez de Rojas et al. 2003). Ante el impacto ambiental asociado a la extracción de recursos naturales (caolín) requeridos para la obtención del metacaolín comercial, la comunidad científica se ha esforzado en la búsqueda de nuevos materiales puzolánicos procedentes de diversos residuos, como por ejemplo los lodos procedentes de la industria papelera (Ferreiro et al. 2013; Frias et al. 2008; Rodriguez Largo et al. 2009; Rodríguez Largo et al. 2011), cenizas de la caña de azúcar (Frías et al. 2011; Morales et al. 2009), cenizas de hojas de bambú (Villar Cociña et al. 2018), etc. observándose que su activación térmica da lugar a materiales con propiedades puzolánicas mejoradas. A los residuos de biomasa tratados térmicamente a 600 °C durante 1 hora se les denomina como S1-600°C, S2-600°C y S3-600°C.

3.8. DETERMINACIÓN DE LA ECO-EFICIENCIA DE LOS MATERIALES

Para la evaluación del carácter eco-eficiente de los nuevos eco-cementos (o cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente), se ha utilizado un cálculo simplificado de la energía demandada por los mismos respecto al OPC, debido a que el objetivo de la presente tesis se encuentra alejado del establecimiento de un análisis de ciclo de vida completo, pero permite hacer una estimación de su comportamiento respetuoso con el medio ambiente.

Esta metodología ha sido propuesta previamente por Hamidi et al. (Hamidi et al. 2013) teniendo en cuenta la energía consumida en el proceso de fabricación del cemento (calentamiento de las materias primas, calcinación de la adición y proceso de clinkerización), así como en la fase de molienda (clínker y cenizas de cenicero de biomasa). Por lo tanto, la energía requerida es calculada según la Ecuación 3-11:

$$E \left(kW \cdot \frac{h}{t} \right) = C \cdot (E_{cemento}^{proceso} + E_{cemento}^{molienda}) + BBA \cdot (E_{BBA}^{proceso} + E_{BBA}^{molienda}) \quad \text{(Ecuación 3-11)}$$

donde: E , en la energía consumida para la producción de una tonelada de mezcla de cemento; C y BBA , representan las proporciones de cemento (1, 0.90 y 0.80) y de BBA (0, 0.10 y 0.20) en las mezclas de cemento, esto es, para OPC, OPC+10BBA y OPC+20 BBA, respectivamente; $E_{cemento}^{proceso}$ y $E_{BBA}^{proceso}$, es la energía consumida (en kW·h/t) en el proceso de fabricación del cemento y las BBA respectivamente; y $E_{cemento}^{molienda}$ y $E_{BBA}^{molienda}$; es la energía consumida (en kW·h/t) en el proceso de molienda del cemento y las BBA respectivamente.

Finalmente, a partir de los valores obtenidos en la Ecuación 3-11 se calcula el comportamiento energético de los morteros mediante la Ecuación 3-12:

$$E_{performance} (kW \cdot h/t \cdot MPa) = \frac{E}{f_{cm}} \quad (\text{Ecuación 3-12})$$

donde: E , es la energía consumida para la producción de una tonelada de mezcla; y f_{cm} , es la resistencia a compresión de los morteros estudiados.

3.9. REFERENCIAS

B

Bermejo, E. B., A. Moragues, J. C. Galvez and M. F. Canovas. Permeability and pore size distribution in medium strength self-compacting concrete. *Materiales De Construccion*, 2010, 60(299), 37-51.

Bernal, S. A., J. L. Provis, B. Walkley, R. San Nicolas, J. D. Gheman, D. G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson and J.S.J. Van Deventer. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research*, 2013, 53, 127-144.

Brunauer, S., P. H. Emmett and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2), 309-319.

Brunet, F., T. Charpentier, C. N. Chao, H. Peycelon and A. Nonat. Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(2), 208-219.

C

Cong, X., Kirkpatrick, R.J. ^{17}O and ^{29}Si MAS NMR study of b-C₂S hydration and the structure of calcium-silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23, 1065-1077.

D

Díaz Carretero, I., A. R. Landa Cánovas and L. C. Otero Díaz. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM). In C.G. MARISOL FARALDOS ed. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Madrid: CSIC, 2003, p. 455-484.

E

Engelhardt, G. Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 1989, 8(9), 343-347.

F

Faraldos, M. and C. Gobern.a Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Edtion ed. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2019. p. 1024.

Ferreiro, S., M. Frías, R. Vigil De La Villa and M. I. Sánchez De Rojas. The influence of thermal activation of art paper sludge on the technical properties of blended Portland cements. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 37, 136-142.

Frias, M. and J. Cabrera. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 degrees C. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(4), 519-527.

Frias, M., R. Garcia, R. Vigil and S. Ferreiro. Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material. *Applied Clay Science*, 2008, 42(1-2), 189-193.

Frias, M., M. P. Luxan, M. I. Sánchez de Rojas and N. Garcia. Granulometric analysis of fly ashes by laser diffraction. *Advances in Cement Research*. 1990, 3, 47-54.

Frías, M. and J. Cabrera. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin–cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(4), 561-569.

Frías, M., M. P. de Luxan and M. I. Sánchez De Rojas. Espectrometría de difracción por rayos láser. *Materiales de Construcción*, 1988, 212, 37-52.

Frías, M. and M. I. Sánchez de Rojas. Microstructural alterations in fly ash mortars: Study on phenomena affecting particle and pore size. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(4), 619-628.

Frías, M., M. I. Sánchez De Rojas, M. P. Luxán and N. García. Determination of specific surface area by the laser diffraction technique. Comparison with the blaine permeability method. *Cement and Concrete Research*, 1991, 21(5), 709-717.

Frías, M., E. Villar and H. Savastano. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(4), 490-496.

G

Grimer, A. R., F. Von Lampe, M. Mägi and E. Lippman. High-resolution solid-state ^{29}Si NMR of polymorphs of Ca_2SiO_4 . *Cement and Concrete Research*, 1985, 15, 467-473.

H

Hamidi, M., L. Kacimi, M. Cyr and P. Clastres. Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in eco-efficient cement. *Construction and Building Materials*, 2013, 47, 1268-1277.

Hatakeyama, T., Liu, Z. Handbook of Thermal Analysis. edited by J.W. SONS. Edition ed. Chichester, England, 1998.

Hjorth, J., J. Skibsted and H.J. Jakobsen. ^{29}Si MAS NMR studies of Portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and Concrete Research*, 1988, 18, 789-798.

K

Klinowski, J. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1984, 16, 237-309.

Kumar, S. and R. Kumar. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceramics International*, 2011, 37(2), 533-541.

L

Le Saoût, G., M. Ben Haha, F. Winnefeld and B. Lothenbach. Hydration Degree of Alkali-Activated Slags: A ^{29}Si NMR Study. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(12), 4541-4547.

M

Magi, M., E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt and A.R. Grimmer. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(8), 1518-1522.

Moon, J., M. R. M. Taha, K.-S. Youm and J. J. Kim. Investigation of Pozzolanic Reaction in Nanosilica-Cement Blended Pastes Based on Solid-State Kinetic Models and ^{29}Si MAS NMR. *Materials*, 2016, 9(2).

Morales, E. V., E. Villar-Cociña, M. Frías, S. F. Santos and H. Savastano Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. *Cement and Concrete Composites*, 2009, 31(1), 22-28.

P

Pansu, M. and J. Gautheyrou. Thermal Analysis. In *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, 221-252.

Poulsen, S. L., V. Kocaba, G. Le Saoût, H.J. Jakobsen, K. Scrivener and J. Skibsted. Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ^{29}Si MAS NMR: Effects of paramagnetic ions. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 2009, 36, 32-44.

R

Rawal, A., B.J. Smith, L. Athens, C.L. Edwards, L. Roberts, V. Gupta and B.F. Chmelka. Molecular Silicate and Aluminate species in anhydrous and hydrated cements. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132, 7321-7337.

Rivera Lozano, J. Hidratación de Pastas de Cemento con Adiciones Activas. Subproductos industriales y Materiales de Desecho. Universidad Autónoma de Madrid, 2004.

Rodríguez Largo, O., R. Vigil De La Villa, M. Isabel Sanchez de Rojas and M. Frías. Novel Use of Kaolin Wastes in Blended Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(10), 2443-2446.

Rodríguez Largo, O., R. Vigil De La Villa, R. García Jiménez, B. Nebreda Gómez and M. Frías. Lower Temperature Activation for Kaolinite-Based Clay Waste: Evaluation of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(4), 1224-1229.

Rojas, M. F., X. As and M. I. Sánchez De Rojas. The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(5), 643-649.

Ruíz-Santa Quiteria, C. Materias primas alternativas para el desarrollo de nuevos cementos. Activación alcalina de vidrios silicoaluminosos. Universidad Autónoma de Madrid, 2013.

S

Saez Del Bosque, I. F., S. Martinez-Ramirez, M. Martin-Pastor and M. T. Blanco-Varela. Effect of temperature on C-S-H gel nanostructure in white cement. *Materials and Structures*, 2014, 47(11), 1867-1878.

Scrivener, K. L., B. Lothenbach, N. De Belie, E. Gruyaert, J. Skibsted, R. Snellings and A. Vollpracht. TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs. *Materials and Structures*, 2015, 48(4), 835-862.

Skibsted, J. and H.J. Jakobsen. Quantification of Calcium Silicate Phases in Portland Cements by ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, 91(24), 4423-4430.

T

Taylor, R., I. G. Richardson and R. M. D. Brydson. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7), 971-983.

U

UNE. UNE 83982:2008. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido. Método Fagerlund. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2008.

UNE. UNE-EN 196-5:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2011a.

UNE. UNE-EN 196-9:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 9: Determinación del calor de hidratación. Método semiadiabático. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2011b.

UNE. UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. In. Madrid: Asociación Española de Normalización, 2011c.

UNE. UNE EN 450-1:2013. Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad. In.: Asociación Española de Normalización, 2013.

UNE. UNE 83980:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2014a.

UNE. UNE 83988-2:2014. Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2014b.

UNE. UNE 80112:2016. Métodos de ensayo de cementos. Ensayos físicos. Determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2016.

UNE. UNE-EN 196-3: 2017. Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2017.

UNE. UNE-EN 196-1:2018. Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2018.

V

Villar Cociña, E., H. Savastano, L. Rodier, M. Lefran and M. Frías. Pozzolanic Characterization of Cuban Bamboo Leaf Ash: Calcining Temperature and Kinetic Parameters. *Waste and Biomass Valorization*, 2018, 9(4), 691-699.

W

Washburn, E. W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1921, 7, 115-116.

Capítulo



4

**CARACTERIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE
RESIDUOS DE BIOMASA COMO ADICIÓN EN
EL DISEÑO DE ECO-CEMENTOS**

*Versión previa a las correcciones del artículo publicado en
Materials and Structures 50 (2017) 207*

*J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina
<https://doi.org/10.1617/s11527-017-1076-9>*

4. CARACTERIZACION Y VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE BIOMASA COMO ADICIÓN EN EL DISEÑO DE ECO-CEMENTOS

4.1. RESUMEN

La utilización de biomasa para la generación de bioenergía está creciendo significativamente en los últimos años debido a un cambio en la concienciación social y a las políticas de sostenibilidad y de implantación de energías renovables que tratan de preservar el medioambiente y acabar con el uso de carbón como materia prima para la producción de energía eléctrica. En este proceso industrial de obtención de bioenergía a partir de biomasa se obtienen diferentes subproductos o residuos, los cuales mayoritariamente van a vertedero en la actualidad. El presente capítulo trata de caracterizar y valorizar tres tipos de residuos de biomasa procedentes de tres plantas españolas de bioenergía, tratando de buscar su posible reutilización como adición para el diseño de nuevos cementos eco-eficientes con menor contenido de clínker. Para ello se prestó especial atención a la actividad puzolánica de los mismos; así como el estudio de los productos de hidratación formados en el sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{residuo de biomasa}$. Resultado de estos estudios se observó que independientemente de la naturaleza de estos residuos todos ellos podrían ser empleados dentro de la industria cementera como material cementante suplementario.

4.2. ESTADO DEL ARTE

Actualmente, a nivel mundial existe un interés creciente en el uso de biomasa con fines energéticos debido a razones económicas, políticas y ambientales, así como a la necesidad de proveer energía procedente de energías renovables que permitan reducir el consumo de combustibles fósiles (Nunes et al. 2016; Nunes et al. 2017). En 2011, casi 15 billones de toneladas de biomasa fueron usadas a nivel mundial en diferentes ámbitos: comida, pienso, procesado (azúcar, almidón aceites vegetales, y otros de la industria alimentaria y de materiales), abarcando 2.1 billones de toneladas el sector de la energía (Scarlat et al. 2015). Dentro de la Unión Europea, se estima que fueron usadas 2 billones de toneladas de biomasa, entre las que aproximadamente 1.8 billones de toneladas son procedentes de la actividad agrícola y forestal, y de las cuales alrededor de 0.25 billones de toneladas fueron usadas para la producción de energía (electricidad, calor y biocombustibles) (Scarlat et al. 2015). Actualmente, la biomasa es empleada como fuente renovable para la producción de bioenergía, calor y combustibles para el transporte, representando entre un 8% – 15% de la energía mundial suministrada (Vassilev et al. 2013) y un 4% del total de la energía consumida por la Unión Europea (Sua-Iam and Makul 2015). Considerando que alrededor de un 95% – 97% de la bioenergía mundial producida procede de la combustión directa de biomasa se producen mundialmente al año aproximadamente 476 millones de toneladas de residuos (denominados habitualmente como cenizas de biomasa) (Vassilev et al. 2013).

Asimismo, es de destacar que la combustión directa de biomasa crecerá en los próximos años, ya que el actual escenario económico, social y energético trata de fomentar el empleo de fuentes de energía renovables que permitan reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y cumplir con el Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (European Union 2009; Nunes et al. 2017). En concreto, la Unión Europea tiene el objetivo de desarrollar una economía baja en carbono competitiva de aquí al 2050, reduciendo para este año entre un 80% y un 90% las emisiones de gases de efecto invernadero respecto a 1990 (European Commission 2011). Este hecho hace que para el año 2020, la Unión Europea (European Union 2009) pretenda alcanzar una cuota del 20% de la energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía. Así se estima que la producción de bioenergía en la UE será del 57% de la energía renovable usada en el 2020, siendo el 45% procedente de la producción de energía y calor a partir del empleo de biomasa y el 12% de biocombustibles (Scarlat et al. 2015). Para el año 2050, la UE pretende alcanzar una cuota del 55% de la energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía (European Commission 2011). Así hasta el 33% -50% del consumo de energía primaria actual mundial podría ser alcanzada por el empleo de biomasa (Vassilev et al. 2013). Por tanto, el incremento de la combustión directa de biomasa para la producción de bioenergía hará incrementar considerablemente la generación de esta tipología de residuos de biomasa, que en la actualidad son mayoritariamente llevados a vertederos autorizados lo que conlleva un coste económico y medioambiental inadmisibles en el actual contexto de economía circular. Por este motivo, la presente tesis doctoral versa sobre la valorización de los mismos y su integración en nuevos ciclos de vida (eco-diseño). Esta temática es de gran interés científico y tecnológico, estando en consonancia con la directiva europea 2008/98/CE (European Commission 2008) de residuos que se basa en el principio de las 3R “reutilizar, reciclar y reducir el volumen de residuos”.

Por otro lado, es conocido que la industria del cemento se caracteriza por una serie de inconvenientes medioambientales: i) demandar grandes volúmenes de materia primas (calizas y arcillas) que reducen considerablemente los recursos naturales; ii) emplear grandes cantidades de energía en la producción del clínker; y iii) emitir gases de efecto invernadero en el proceso de producción del clínker constituyendo un 7% de las emisiones totales de CO₂ y aproximadamente un 30% de las emisiones industriales de CO₂ (Lin and Zhang 2016; Shen et al. 2015). Por este motivo, la búsqueda de nuevas materias primas alternativas que puedan ser empleadas como adición en el diseño de nuevos cementos con bajo contenido en clínker más respetuosos con el medio ambiente es también de gran interés científico en el ámbito internacional (Oh et al. 2014; Shen et al. 2015).

En este sentido los residuos de biomasa han sido poco explorados hasta el momento dentro del ámbito de los materiales de la construcción. Algunas líneas de investigación sobre el empleo de cenizas procedentes de la co-combustión de carbón con biomasa se han centrado principalmente en el diseño de hormigones, morteros y otras aplicaciones. Respecto a los hormigones, Wang et al. (Wang and Baxter 2007), (Wang et al. 2008) reemplazaron en un 20% - 25% de cemento por ceniza procedente de la co-

combustión del tipo hierba de pasto o forraje, serrín o cenizas volantes de madera observando que los nuevos hormigones mostraban una resistencia a compresión similares a los hormigones con cenizas volantes de carbono. En cuanto a la segunda de estas líneas, Jidrada et al. (Jidrada et al. 2016) y Pode (Pode 2016) centraron su esfuerzo en evaluar la aplicabilidad de las cenizas procedentes de la co-combustión de carbón con biomasa del tipo cáscara de arroz y corteza de eucalipto en el estudio de morteros, obteniendo buenos resultados. Finalmente, se han realizado otros estudios que versan en el empleo de cenizas de biomasa en otras aplicaciones, tales como la fabricación de pladur, ladrillos con propiedades especiales, ladrillos, filler en hormigones autocompactantes, material de relleno en infraestructura civil (Hinojosa et al. 2014), etc. La aplicación de estas cenizas será estrechamente dependientemente de su composición química (Gómez-Barea et al. 2009) (Cuenca et al. 2013) (Fernández-Pereira et al. 2011).

La mayor complejidad en la aplicación y uso de los residuos de biomasa reside en la gran variedad de residuos existentes, ya que las características de éstos están intrínsecamente relacionadas con su composición química. A su vez, esta composición química depende de varios factores:

- i) Naturaleza del material tipo biomasa precursor: herbáceo y agrícola (paja de trigo o cebada, mazorcas de maíz, hierba, etc.), madera (eucalipto, pino, roble, álamo, etc.) o corteza (Du et al. 2014; Frías et al. 2012; Frías et al. 2011; Rajamma et al. 2009; Tortosa Masiá et al. 2007; Vassilev et al. 2013; Villar-Cociña et al. 2013; Villar-Cociña et al. 2011).
- ii) Tipo de tecnología aplicada en la planta de producción de bioenergía: parrilla móvil también llamada combustión en lecho fijo o combustión en lecho fluidizado, aplicando las primeras una mayor temperatura en la incineración que las segundas (temperatura máxima de combustión del lecho $\geq 1000^{\circ}\text{C}$ - 1200°C y menores de 900°C , respectivamente) (Rajamma et al. 2009).
- iii) Punto de recogida del residuo: en los ciclones o en los filtros (precipitadores electrostáticos o filtros de manga) llamadas cenizas volantes (Magdziarz et al. 2016; Wang et al. 2012) y en la cámara de combustión o parrilla llamadas cenizas de cenicero (Wang et al. 2012) y en otras ocasiones como cenizas de parrilla (Nunes et al. 2016). Hay autores que hacen también una diferenciación entre las cenizas volantes, si éstas son recogidas de los ciclones o de los filtros, denominándose como cenizas volantes de ciclón y ceniza volante de filtros, respectivamente, siendo las primeras cenizas volantes gruesas y las segundas cenizas volantes finas (Khan et al. 2009; Magdziarz et al. 2016). En algunas ocasiones en la bibliografía (Magdziarz et al. 2016) se utiliza el término genérico de cenizas de biomasa o simplemente cenizas para todos los residuos de biomasa independientemente de su lugar de recogida. Se han encontrado diferencias en la composición mineralógica, composición química elemental y el contenido de metales de estos diferentes tipos de residuos de biomasa (Nurmesniemi et al. 2012; Wang et al. 2012), siendo las tendencias observadas ambiguas.

La presente tesis doctoral profundiza en la caracterización de varios residuos de biomasa procedentes de diferentes plantas de producción de energía a partir de materiales agroindustriales evaluando su posible valorización como adición activa en la industria cementera. Para ello, se investigó los productos de hidratación que se forman en el sistema residuo biomasa/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, evaluando su comportamiento con y sin tratamiento térmico, mediante diferentes técnicas instrumentales: difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA y TGA), microscopia electrónica de barrido acoplada con la energía dispersiva de rayos X (SEM / EDX).

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Caracterización de los residuos de biomasa

La composición química (óxidos mayoritarios y elementos traza) de los tres tipos de residuos de biomasa sin activación térmica (denominados como S1, S2 y S3) es mostrada en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2, observándose que se tratan de materiales con un alto contenido en SiO_2 (~49–64 wt%), en álcalis ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) (~13–17 wt%) y un contenido medio en CaO (~9–12 wt%). De acuerdo a la clasificación de cenizas de biomasa en función de su composición química propuesta por Vassilev et al., (Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2013; Vassilev et al. 2012) se trata de un residuo de biomasa de tipo S, sub-tipo MA (véase Figura 4.1). Comparativamente con la normativa americana ASTM C618–19 (ASTM International 2019) correspondiente a las cenizas volantes de carbono, cumplen con el requisito de que la suma de $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ esté entre 50 wt% y 70 wt%, asemejándose de este modo a las cenizas Clase C. Sin embargo, no cumplen con el requisito de la norma UNE EN 450 -1 (UNE 2013) de cenizas volantes para hormigones que exige que la suma sea ≥ 70 wt%. En cuanto a la pérdida por calcinación (LOI) se observa valores muy bajos para los residuos S1 y S2 (bajos contenidos de materia orgánica o inquemados) y un valor intermedio para S3 (correspondiente a la pérdida de materia orgánica y de volátiles), de manera que los dos primeros (S1 y S2) cumplen con el límite dado en la norma ASTM C618–19 ($\text{LOI} < 6$ wt%) y UNE EN 450 -1 ($\text{LOI} < 5$ wt% para la categoría A); mientras que el último (S3) sólo cumple con el límite de la UNE EN 450 -1 ($4 \text{ wt}\% \geq \text{LOI} \leq 9 \text{ wt}\%$ para la categoría C). Adicionalmente, todos los residuos cumplen con los requisitos exigidos según la norma UNE EN 450 -1 para el contenido de MgO (< 4 wt%) y SO_3 (< 3 wt%). Respecto a los cloruros (< 0.10 wt%) solamente lo cumplen los residuos S1 y S2, mientras que ninguno de ellos cumple con el contenido de álcalis totales (Na_2O equivalente < 5 wt%).

En cuanto a los requisitos exigidos para que estos residuos puedan ser considerados escorias deben de cumplir los siguientes requerimientos: a) $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SiO}_2 > 66\%$ peso; y b) $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2 > 1$. La primera prescripción se cumple para el caso de S1 y S2, y ninguno de ellos cumple el segundo requisito. Por lo tanto, ninguno de estos residuos debería ser considerado como escoria.

Tabla 4.1 Composición química (óxidos mayoritarios) de los residuos de biomasa

Óxidos mayoritarios (wt%)	Residuos de biomasa		
	S1	S2	S3
SiO ₂	63.25	64.00	49.70
Al ₂ O ₃	1.64	1.25	3.14
Fe ₂ O ₃	0.83	1.32	2.14
MgO	2.80	2.98	3.39
CaO	9.30	10.71	12.39
Na ₂ O	0.60	0.63	1.88
K ₂ O	17.31	15.11	13.28
SO ₃	0.56	0.43	0.73
P ₂ O ₅	1.67	1.83	4.27
Otros	0.10	0.10	0.53
LOI	1.93	1.63	8.47
<i>Nota. - LOI: pérdida por calcinación a 1000 °C</i>			

Tabla 4.2 Composición química (elementos traza) de los residuos de biomasa

Elementos traza (ppm)	Residuo de biomasa		
	S1	S2	S3
Sr	308	507	182
Cu	-	-	6
Ni	13	10	41
Co	10	13	19
Ba	-	35	73
Cr	75	65	114
V	7	7	22
Zn	1	1	34
Cl	323	649	2296
Y	4	2	5

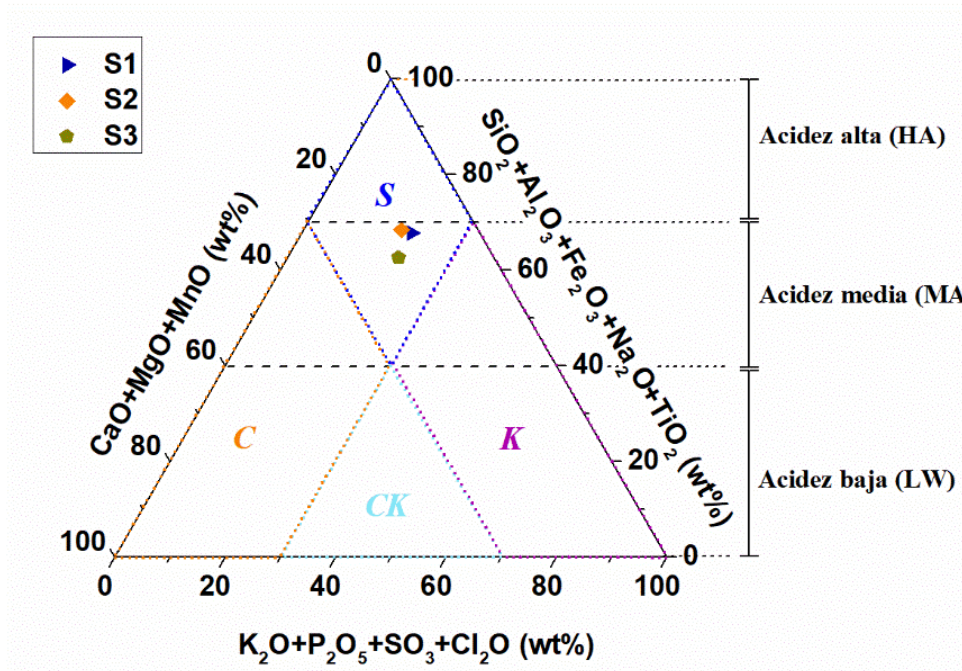


Figura 4.1 Clasificación de los residuos de biomasa en función de su composición química de acuerdo a Vassilev et al. (Vassilev et al. 2010; Vassilev et al. 2013; Vassilev et al. 2012)

Respecto al contenido de sílice reactiva, determinado según la norma UNE 80225 (UNE 2012), se obtuvieron valores de 48.5 wt%, 44.7 wt% y 28.2 wt% para S1, S2 y S3, respectivamente, siendo estos valores superiores al 25 wt% exigido por la norma EN 197-1 (UNE 2011) para poder considerar a un material como puzolánico. Estas diferencias observadas entre los dos primeros residuos (S1 y S2) y el residuo S3, se debe a que los residuos de biomasa procedente de naturaleza forestal contienen menos cantidad de SiO₂, y, por lo tanto, menor sílice reactiva que los procedentes de biomasa herbácea. Este hecho se encuentra en consonancia con estudios previos que indican que la composición química elemental expresada en óxidos de la biomasa de naturaleza forestal contiene generalmente menor cantidad de SiO₂ y mayor cantidad de CaO que la de naturaleza herbácea (Vassilev et al. 2010).

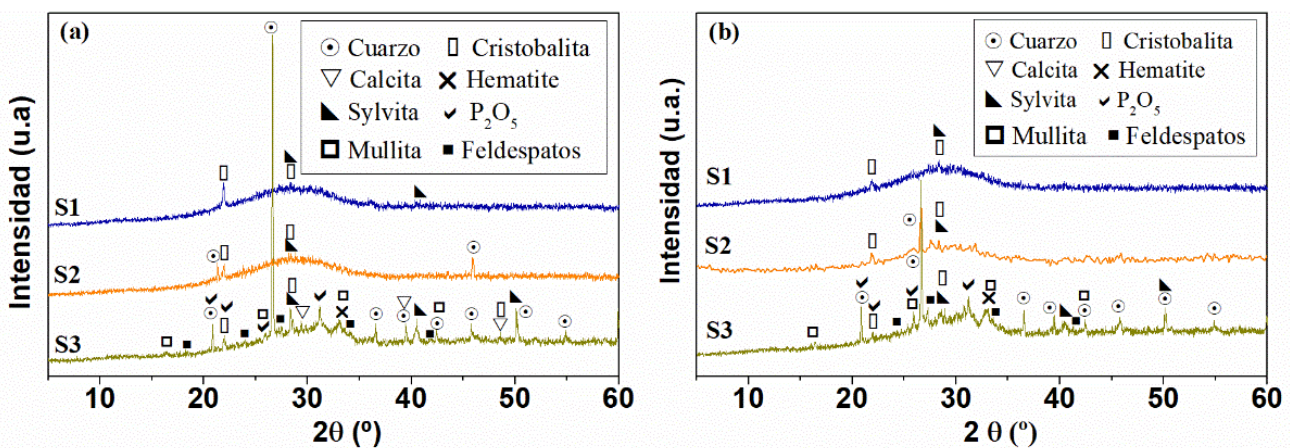


Figura 4.2 Difractogramas de rayos X de los residuos de biomasa: (a) sin activación térmica y (b) con activación térmica

Respecto a su estructura cristalina, estos residuos son materiales muy amorfos, tal y como se puede observar en los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 4.2-(a). En la misma, se identifica principalmente un halo amorfo ancho en el rango de $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$ debido probablemente a la sílice amorfa, así como picos característicos de cristobalita y silvina para el S1 y de cristobalita, silvina y cuarzo para el residuo S2. Para el residuo S3, además de este halo, se identifican un mayor número de fases cristalinas: silvina (KCl), calcita (CaCO_3), mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), hematite (Fe_2O_3), feldespatos alcalinos tipo microclina u ortoclasa (KAlSiO_3), así como los del cuarzo y cristobalita (SiO_2). Este mayor número de fases cristalinas para el residuo S3 está en consonancia con los resultados del análisis de la sílice reactiva que indican que la S3 presenta menor cantidad de sílice amorfa. A su vez, estos resultados de XRD indican que los residuos de naturaleza totalmente herbácea (S1 y S2) son más amorfos que los residuos que tienen de biomasa de naturaleza agroforestales (S3).

Por otra parte, indicar que a pesar del alto porcentaje de K_2O encontrado por XRF en los residuos S1 y S2 apenas se identifican fases cristalinas con potasio por XRD, únicamente se podría creer que existe silvina, por el pico 2θ que queda solapado con la fase cristobalita. Esto implica que el potasio debe interactuar con la sílice fundiéndose dentro de fases vítreas de baja cristalinidad que no se identifican por XRD, tal y como han observado previamente otros autores (Du et al. 2014; Wang et al. 2012). Adicionalmente, este resultado está en consonancia a su vez con la bajísima concentración de cloro (a nivel traza) encontrada en estos dos residuos de biomasa. Para el residuo S3 a pesar de tener también un alto porcentaje de potasio, se identifica KCl de acuerdo a su mayor contenido en cloro obtenido por XRF respecto a los otros dos residuos y también se identificaron otras fases cristalinas con potasio que se pueden producir por reacción entre la sílice con otros óxidos metálicos o sales durante la combustión de la biomasa de acuerdo a la reacción tipo: $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{HCl}\uparrow$ (Arvelakis et al. 2004; Du et al. 2014) que justifican el alto contenido de potasio de este residuo, no obstante, parte del potasio también podría encontrarse en fases vítreas.

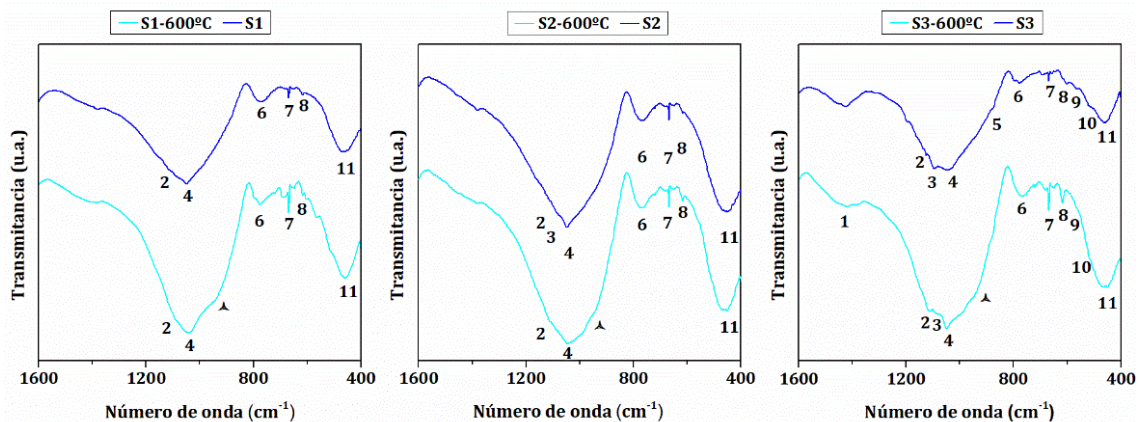


Figura 4.3 Espectros de FT-IR de los residuos de biomasa: sin activación térmica (S1, S2 y S3) y con activación térmica (S1-600°C, S2-600°C y S3-600°C)

Los espectros de FT-IR, se muestran en la Figura 4.3, en los cuales se pueden apreciar fundamentalmente las bandas de vibración características de las fases mineralógicas identificadas previamente por XRD. La Tabla 4.3 muestra cada una de las bandas con su correspondientemente asignación en función tanto del modo de vibración de los enlaces como de la fase mineralógica a la cual pertenecen.

Tabla 4.3. Asignación de las bandas de FT-IR de los espectros de los residuos de biomasa con y sin activación térmica

Banda	Residuo de biomasa			Identificación	Referencia
	S1	S2	S3		
1	-	-	1422	Carbonatos, calita (C-O asv)	(Henry et al. 2017)
2	1112	1115	1124 *+*	*Cristobalita (Si-O asv) *Mullita *Feldespatos	(Khorami et al. 1987; Mollah et al. 1999; Senthil Kumar and Rajkumar 2014; Tang et al. 2015)
3	-	1086	1095	Cuarzo (Si-O asv)	(Tang et al. 2015)
4	1049	1049	1046	SiO ₂ amorfo (Si-O sv)	(Padmaja et al. 2001)
5	-	-	875	Carbonatos, calcita (O-C-O bv)	(Henry et al. 2017)
6	772 ⁺	768 ⁺	797 and 777 ^{+*}	*doblete característico del cuarzo (O-Si-O bending vibration) +SiO ₂ amorfo y cristobalita (O-Si-O bv)	(Tang et al. 2015)
7	668	668	668 [*]	(O-Si-O bv) *Feldespatos	(Senthil et al. 2014)
8	617 [*]	617 [*]	617 ^{*b}	*Cristobalita ^b Mullita (Al-O-Al bv , AlO ₄)	(Voll et al. 2002; Yılmaz and Kaçmaz 2012)
9	-	-	562 ^{*††}	•P-O banda de fosfatos *Mullita (Al-O-Al bv , AlO ₆)	(Leivo et al. 2008; Magdziarz et al. 2016)
10	-	-	516 ^{sh}	Cuarzo (O-Si-O bv)	(Tang et al. 2015)
11	460	460	460	Cristobalita (O-Si-O bv)	(Tang et al. 2015)
▲	938	938	938	SiO ₂ o silicoaluminato potásico (Si-O sv)	-

Nota. - **sh**: hombro; **sv**: vibración de tensión; **bv**: vibración de deformación; **asv**: vibración de tensión asimétrica

Finalmente, la superficie específica de los tres tipos de residuos de biomasa sin activación térmica, obtenida por isotermas de absorción de nitrógeno (BET), muestra valores de 3.25 m²/g, 0.77 m²/g y 6.63 m²/g para S1, S2, y S3, respectivamente. Salvo el residuo S2, los otros residuos presentan una superficie específica similar al que muestran otras adiciones puzolánicas como ceniza volante, cerámica sanitaria y

teja cerámica (1.40 m²/g, 1.36 m²/g y 3.00 m²/g, respectivamente) e inferior al presentado por el humo de sílice (22.20 m²/g) (Medina et al. 2013; Medina et al. 2017a; Sanchez de Rojas et al. 2006).

4.3.2. Estudio de la actividad puzolánica de los residuos de biomasa con y sin activación térmica

La Figura 4.4-(a) muestra la evolución de la actividad puzolánica de los diferentes residuos de biomasa sin ser sometidos a ninguna activación térmica, observándose un comportamiento diferente en función de la edad de ensayo. A cortas edades (hasta los 7 días) se puede observar que las dos escorias de biomasa de mayor superficie específica (S1 y S3) son capaces de fijar mayor porcentaje de cal que la escoria que tiene una superficie específica más baja (S2), mientras que, a largas edades, los tres residuos presentan un comportamiento puzolánico similar, llegando a fijar al menos un 82% de cal. Este comportamiento está relacionado con la superficie específica que juega un papel importante sobre la reactividad de una muestra, incrementándose ésta para elevadas superficies específicas y disminuyendo pronunciadamente este efecto con el tiempo de ensayo (Hewlett 1998).

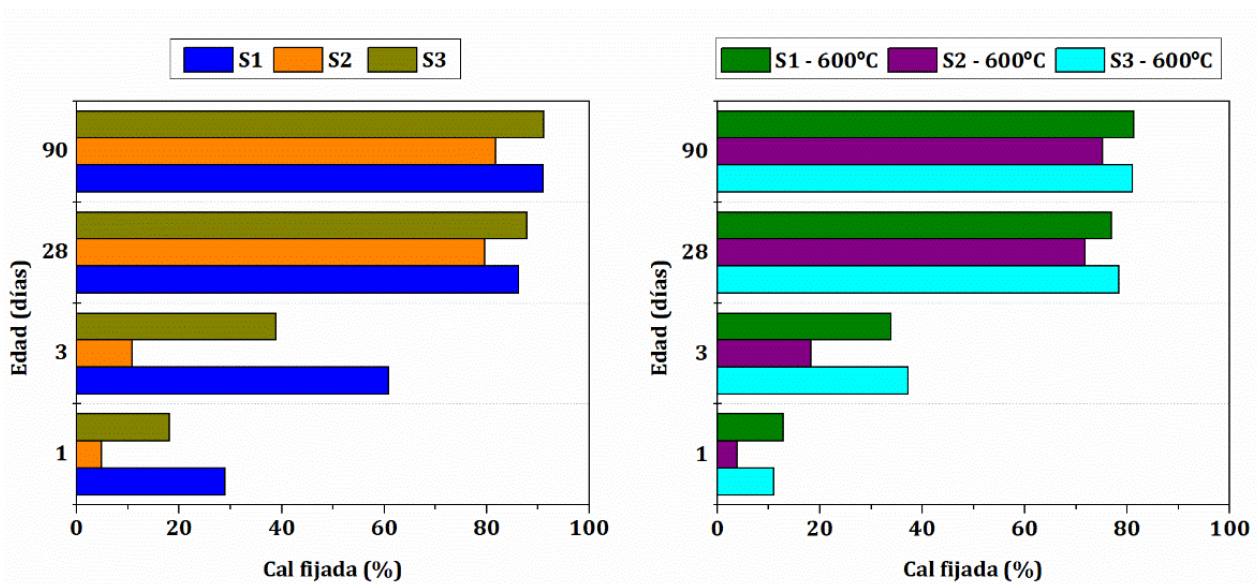


Figura 4.4 Evolución de la actividad puzolánica de los diferentes residuos de biomasa: (a) sin activación térmica y (b) con activación térmica

Comparativamente estos tres residuos de biomasa presentan una capacidad de fijar cal (~82% – 91%) a larga edad, 90 días, similar al que muestra una puzolana normalizada como el humo de sílice (~90%). Sin embargo, a corta edad, 1 día, donde juega un papel importante el parámetro de la superficie específica, estos tres residuos fijan un menor porcentaje de cal (~5% – 29%) respecto al humo de sílice (~83%) que generalmente tiene una superficie específica (22.20 m²/g), muy superior a la de estos tres residuos. A su vez, estos residuos de biomasa también exhiben una capacidad de fijar cal a 90 días similar a la de otros residuos no normalizados como son el residuo cerámico procedente de la industria de los sanitarios

(Medina et al. 2016a; Medina et al. 2016b) o la teja cerámica (~90% y ~84%, respectivamente) (Sanchez de Rojas et al. 2006). Respecto a otros residuos de naturaleza agroindustrial tales como la hierba de elefante (Nakanishi et al. 2014) presentan una capacidad de fijación de cal a los 28 días ligeramente superior (~94% – 97% cal fijada) que los residuos de biomasa (S1, S2 y S3).

El comportamiento puzolánico de los residuos de biomasa por el efecto de la activación térmica se muestra en la Figura 4.4-(b), observándose que la actividad puzolánica (capacidad de fijar cal) disminuye fundamentalmente a cortas edades, mientras que a edades medias o largas (28 o 90 días), el efecto es menor, no llegando a disminuir la capacidad de fijar cal más de un 10 %. Esta disminución de la actividad puzolánica por efecto de una activación térmica a corta edad se debe a un efecto de aglomeración de las partículas, observándose una disminución de la superficie específica para todos los residuos (1.53 m²/g, 0.55 m²/g y 0.99 m²/g para S1-600°C, S2-600°C y S3-600°C, respectivamente). A su vez, el hecho de obtener actividades puzolánicas similares a largas edades por efecto de la activación térmica de los residuos a 600°C se debe a que no se produjo: i) cambios en la composición mineralógica de los mismos, identificándose por XRD las mismas fases cristalinas que en los residuos sin activación (véase Figura 4.2-(b)); y ii) amorfización de los mismos, observándose que el halo amorfo en el rango de $2\theta = 25-30^\circ$ era similar, véase Figura 4.2-(b). A su vez por FT-IR (Figura 4.3 y Tabla 4.1), se puede observar que la activación térmica solo produce una ligera modificación de los espectros observándose la aparición de un hombro hacia 938 cm⁻¹ que se asocia a fases tipo SiO₂ o aluminosilicatos potásicos amorfos que se podrían haber formado por fusión y sinterización de los óxidos de SiO₂, K₂O y CaO presentes inicialmente. Este efecto negativo de la activación térmica ha sido previamente observado por otros autores en el estudio de la actividad puzolánica de zeolitas (Vigil De La Villa et al. 2013) y de tobas volcánicas (Liebig and Althaus 1998). En general, en la bibliografía existente de materiales arcillosos que son los que habitualmente se emplean en el diseño de nuevos materiales cementantes suplementarios y en los cuales es común el estudio de la activación térmica, se indica que está activación tiene efecto positivo o negativo en función de la composición que presenta dicho material. De este modo, aquellos que presentan elevados porcentajes de caolinitas mejoran su actividad puzolánica por efecto de la activación térmica (He et al. 1994), mientras que aquellos que presentan elevados porcentajes de illita o moscovita, la actividad puzolánica prácticamente no se ve influenciada por efecto de la temperatura incluso aplicando temperaturas elevadas (He et al. 1995; Liebig and Althaus 1998). Por otra parte, un efecto negativo en la actividad puzolánica por tratamiento térmico en el estudio de puzolanas es evidenciado por una disminución de la superficie específica, una desvitrificación y cristalización (Hewlett 1998).

4.3.3. Estudio de los productos de hidratación formados durante la reacción puzolánica de los residuos de biomasa

La Figura 4.5 muestra la evolución de las fases mineralógicas del sistema portlandita/residuo de biomasa determinada por XRD. En la misma se puede identificar las fases cristalinas no reactivas (cuarzo y cristobalita fundamentalmente), presentes en los residuos iniciales sin activación térmica que quedan sin reaccionar, observándose además feldespatos alcalinos y mullita en el residuo S3. A su vez, se identifican nuevos productos de hidratación como la calcita procedente de una ligera carbonatación durante el proceso de filtrado en el método de la DSC.

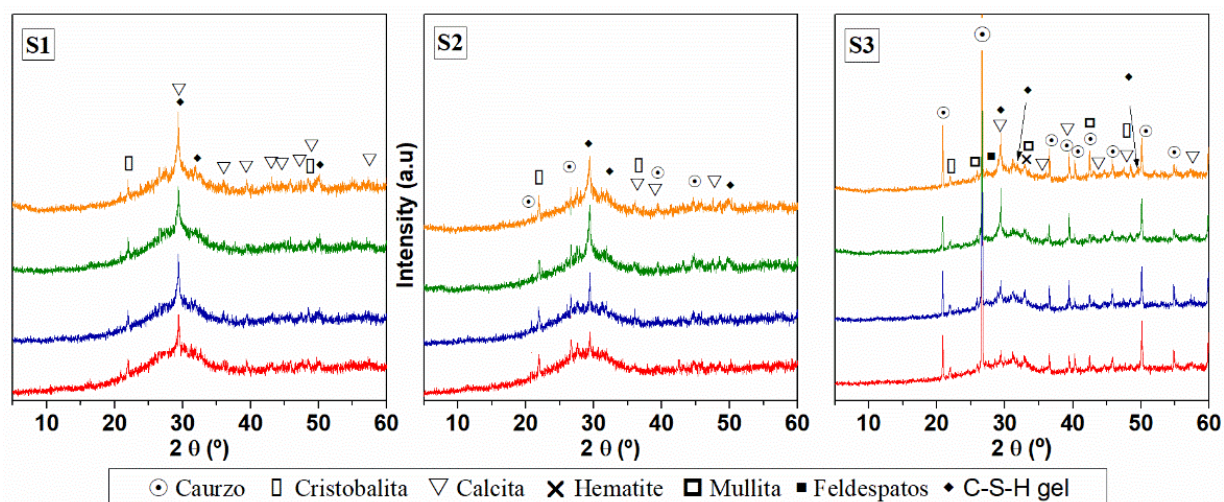


Figura 4.5. Difractogramas de XRD de los residuos de biomasa (S2, S1 y S3) después de la reacción puzolánica a diferentes edades de curado (de abajo a arriba: 1, 3, 28 y 90 días)

Los geles C-S-H que tienen una naturaleza prácticamente amorfa a los rayos X (Hewlett 1998), generalmente muestran en los difractogramas un halo amorfo en el rango de 2θ ($30^\circ - 32^\circ$) (Sasaki 1997) que en este caso puede quedar parcialmente solapado a cortas edades con el halo amorfo ($2\theta = 20-35^\circ$) de la sílice amorfa que todavía no haya reaccionado y que está presente en la composición química inicial de estos residuos. Sin embargo, algunos geles C-S-H sintéticos procedentes de sistemas del tipo $\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ muestran algunos picos de reflexión anchos y débiles a valores de $d = 0.3071$ nm, 0.2984 nm, 0.2805 nm, 0.1828 nm, 0.1662 nm, en difracción de rayos X (He et al. 2014). Así, en los difractogramas del sólido obtenido de la DSC de estos residuos de biomasa se observan los picos de reflexión del gel C-S-H a $2\theta = 29.35^\circ$ ($d = 0.304$ nm), 31.77° ($d = 0.281$ nm), 49.84° ($d = 0.182$ nm), estando el primer pico solapado con el de la calcita. La formación de este gel C-S-H es consecuencia de la reacción entre la sílice reactiva de estos residuos y la portlandita del sistema de la DSC, indicando el carácter puzolánico de estos materiales.

Finalmente, indicar que no fueron identificadas fases cristalinas del tipo aluminatos cálcicos hidratados como el aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}) o la strätlingita (C_2ASH_8), ni tampoco carboaluminatos

como el monocarboaluminato cálcico, ni aluminatos cálcicos hidratados tipo hidrotalcita que si han sido previamente observados para otros residuos no normalizados con actividad puzolánica, como los residuos graníticos (Medina et al. 2017a) o el metacaolín (Frías and Cabrera 2001). Este hecho puede ser debido probablemente al bajo porcentaje en peso de Al_2O_3 en estos residuos de biomasa respecto a estos otros residuos.

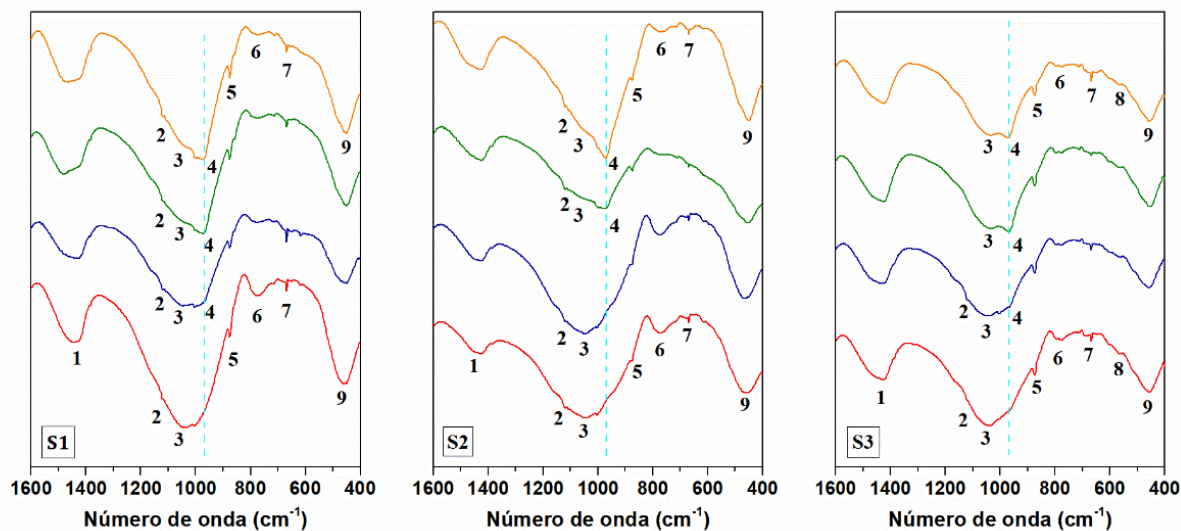


Figura 4.6. Espectros de FT-IR de los residuos de biomasa (S1, S2, y S3) después de la reacción puzolánica a diferentes edades de curado (de abajo a arriba: 1, 3, 28 y 90 días)

La Figura 4.6 representa los espectros de FT-IR del sólido obtenido después de la DSC (residuo de biomasa/ portlandita) a 1, 3, 28 y 90 días, observándose en ellos una evolución de las bandas de los silicatos con el tiempo de curado de la DSC y en la Tabla 4.4 se muestra la asignación de las bandas observadas. Así, al primer día de curado, básicamente se observan en los espectros las mismas bandas que en los residuos de biomasa de partida (Figura 4.3), aunque aparece un hombro a alrededor de 1004 cm^{-1} (banda 4), que podría indicar la formación de aluminosilicatos hidratados, tipo C-A-S-H, (N,C)-A-S-H, K-A-S-H (García-Lodeiro et al. 2008; Puligilla and Mondal 2015). Adicionalmente, aparecen bandas a $1420\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$ y 875 cm^{-1} características de la vibración de tensión asimétrica de los enlaces C-O y de la vibración de deformación de los grupos carbonato, respectivamente (Henry et al. 2017), debidas a una ligera carbonatación durante el proceso de filtrado en el método de la DSC. En el caso de la muestra S3, puede deberse a su vez a la calcita presente como material de partida en su composición inicial tal y como se vio por XRD (Figura 4.2).

A partir de los 3 y 28 días para el residuo S1-S3 y S2 respectivamente se identifica en los espectros de infrarrojo otra banda hacia $968\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ (banda 5) característica de silicatos hidratados (gel C-S-H) y asociada por Kirkpatrick (Yu 1999) a las unidades Q^2 concretamente, que se hace más aguada e intensa con el tiempo de curado. Estas dos bandas (4 y 5) ponen de relieve que estos residuos de biomasa tienen

actividad puzolánica, de modo que la sílice reactiva que presentan en su composición es capaz de reaccionar con la portlandita de la disolución saturada de cal y formar gel C-S-H. La identificación de la banda 5 característica del gel C-S-H, en los espectros de los residuos S1 y S3 a menor tiempo de curado está en consonancia con la mayor capacidad de fijar cal (Figura 4.4-(a)) que tienen dichos residuos respecto al residuo S2.

Tabla 4.4 Asignación de las bandas de FTIR de los espectros de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) después de la reacción puzolánica

Banda	Residuo de biomasa			Identificación	Referencia
	S1	S2	S3		
1	1420	1425	1422	Carbonatos, calita (C-O sv)	(Henry et al. 2017)
2	1112	1115	1120	Cristobalita (Si-O asv)	(Khorami et al. 1987; Mollah et al. 1999; Tang et al. 2015)
3	1049	1049	1046	SiO ₂ amorfo (Si-O sv) y Silicatos cálcicos hidratados	-
4	1001	1001	1002	Si-O-T (T: tetraedro Si ó Al) asv características de geles tipo K-A-S-H, C-A-S-H ó (N,C)-A-S-H	(García-Lodeiro et al. 2008)
5	968	969	970	C-S-H gel, (Si-O sv)	(Medina et al. 2016a; Saez del Bosque et al. 2014; Yu 1999)
6	875	875	875	Carbonatos, calcita (O-C-O bv)	(Henry et al. 2017)
7	768 ⁺	772 ⁺	795 and 773 ⁺	*doblete característico del cuarzo (O-Si-O bv) +SiO ₂ amorfo y cristobalita (O-Si-O bv)	(Tang et al. 2015)
8	669	668	668*	Aluminosilicatos cálcicos hidratados (Si-O-Si bv) *Feldespatos	(Yu 1999) 44
9	-	-	562 ⁺	*Mullita (Al-O-Al bv de AlO ₆)	(Leivo et al. 2008)
10	460 ⁺	519 ^{sh*} and 460 ⁺	516 ^{sh*} and 460 ⁺	*Cuarzo (O-Si-O bv) *Cristobalita y gel C-S-H (O-Si-O bv)	(Tang et al. 2015)

Nota. - **sh**: hombro; **sv**: vibración de tensión; **bv**: vibración de deformación; **asv**: vibración de tensión asimétrica

La Figura 4.7 muestra el análisis térmico diferencial (DTA) de todos los residuos de biomasa sin activación térmica sometidos a la DSC durante 90 días de ensayo, observándose en todos ellos tres señales endotérmicas. La primera señal en torno a 55 °C – 65 °C es asociada al agua adsorbida por las muestras, agua no enlazada químicamente también llamada agua libre; la segunda alrededor de 105 °C – 117 °C se corresponde a la pérdida de agua interlaminar y agua estructuralmente enlazada de silicatos o

aluminosilicatos cálcico hidratados, (denominaremos únicamente como geles C-S-H por simplificación), tanto de geles C-S-H procedentes de sistemas formados por cal hidratada y puzolanas como metacaolín (Moropoulou et al. 2004), residuos cerámicos de la industria de sanitarios (Medina et al. 2016a), cenizas de hierba de elefante (Nakanishi et al. 2014) o ceniza de cáscara de arroz (Jamil et al. 2013) y la tercera sobre 680 °C – 700 °C es debida a la descomposición de carbonatos. A su vez, el residuo S3 presenta una cuarta señal endotérmica de pequeña intensidad alrededor de 571 °C asociada a la transformación polimórfica del α -cuarzo a β -cuarzo (Arsenović et al. 2014). La transformación del cuarzo a tridimita hacia 870 °C (Arsenović et al. 2014) y la transformación de α -cristobalita a β -cristobalita (Hatakeyama 1998; Ramachandran et al. 2002) no fueron observadas como consecuencia probablemente de emplear una velocidad de calentamiento demasiado rápida para su observación. Finalmente, en las curvas del DTA de todos los residuos se observa una señal exotérmica hacia 825 °C – 850 °C que se debe a la descomposición del gel C-S-H en wollastonita (CaSiO_3) y/o β - C_2S (Ibañez and Sandoval 1993; Shaw et al. 2000), Indicar que para el residuo S3, en el cual fueron identificadas como fases cristalinas sin reaccionar después del proceso de la DSC, los feldespatos alcalinos y la hematite no fueron observados en el DTA debido a que los primeros no descomponen hasta temperaturas superiores a 1000 °C y el segundo que presenta una señal endotérmica hacia 830 °C debida a su transformación polimórfica de α - Fe_2O_3 a γ - Fe_2O_3 (Hatakeyama 1998; Ramachandran et al. 2002) que no conlleva pérdida de peso, queda solapa con la señal exotérmica debida a la descomposición del gel C-S-H.

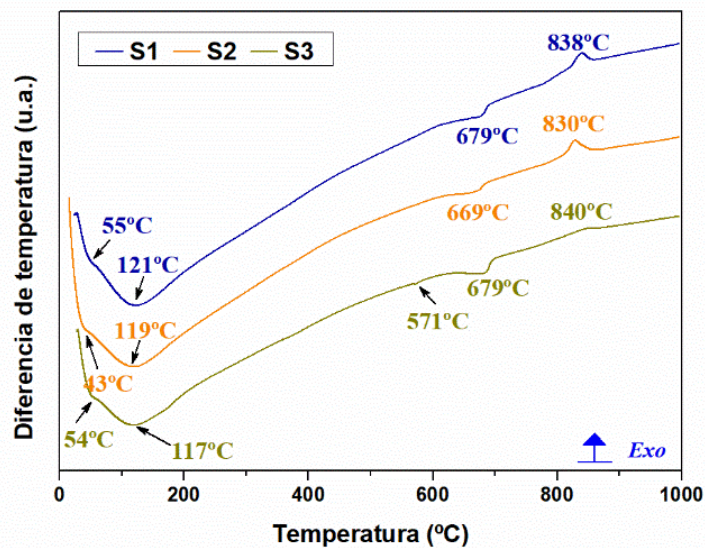


Figura 4.7. Análisis térmico diferencial (DTA) de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) después de la reacción puzolánica a 90 días

Respecto al análisis termogravimétrico de los residuos de biomasa sin activación térmica sometidos a la DSC durante 3, 28 y 90 días (Figura 4.8), se observa una pérdida de peso continua desde el inicio hasta los 1000 °C asociada principalmente a la descomposición de gel C-S-H, pérdida de su agua interlaminar,

pérdida del agua químicamente enlazada a su estructura y pérdida de los grupos hidroxilos propios del gel (Klimesch and Ray 2002). A su vez se observa una pérdida de peso en el rango de 680 °C – 700°C debida a la descarbonatación de los carbonatos procedentes de un proceso de carbonatación de la portlandita con el CO₂ atmosférico durante la manipulación de las muestras una vez terminada la reacción puzolánica (durante el proceso de filtrado). De acuerdo a los datos de DTA y considerando que solo se forman como productos de hidratación gel C-S-H y carbonatos se puede determinar la cantidad de gel C-S-H formado para estos residuos de biomasa durante la DSC a partir de las curvas de TGA como la pérdida de peso total a 1000°C que indica la cantidad de agua combinada o enlazada al gel C-S-H menos el porcentaje de pérdida de peso de CO₂ (600 °C – 715 °C) debido al proceso de descarbonatación de los carbonatos presentes como impureza. Así en la Figura 4.9 se puede ver como el residuo S2 es el que forma mucha menor cantidad de gel C-S-H respecto a los residuos S1 y S3 en su reacción puzolánica a los 3 días, y a su vez el residuo S1 es el que forma mayor cantidad, mientras que a los 90 días los residuos S1 y S3 forman cantidades similares de gel C-S-H y ligeramente inferior el residuo S2. Estos resultados están en concordancia con su actividad puzolánica (capacidad de fijar cal) que a su vez están relacionados con la superficie específica que marca su reactividad con el tiempo.

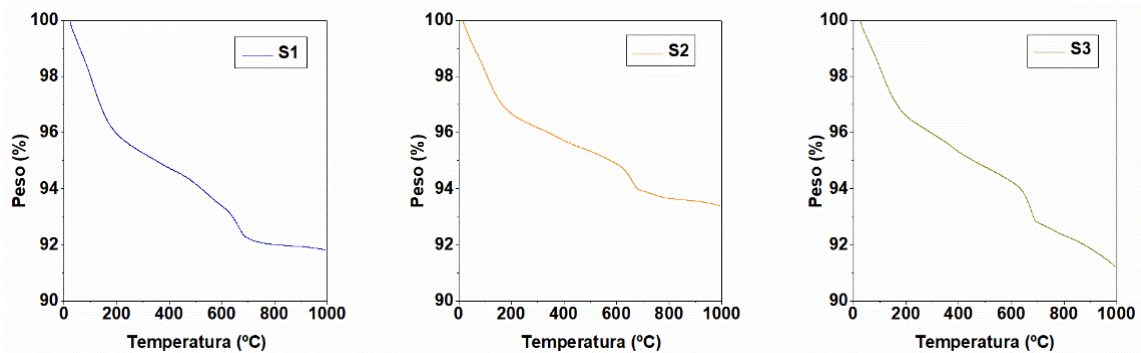


Figura 4.8 Análisis termogravimétrico (TGA) de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) después de la reacción puzolánica a 90 días

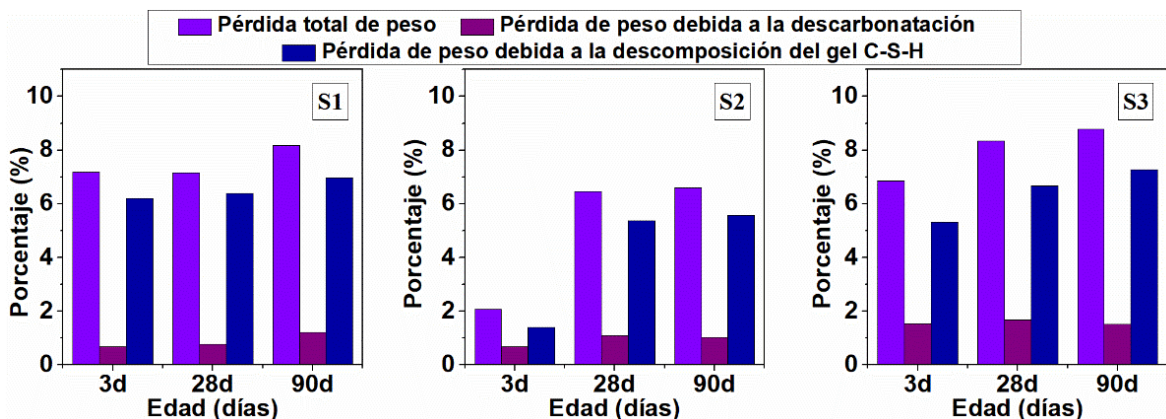


Figura 4.9. Evolución de los productos de hidratación de los residuos de biomasa sin activación térmica

La Figura 4.10 muestra la formación de los geles C-S-H de los residuos de biomasa (puzolana) sin activar después de 90 días de reacción puzolánica entre la adición y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En la misma, se observa que la formación de geles C-S-H tiene lugar sobre la superficie de la puzolana (residuo), que actúa como centro de nucleación (Vigil De La Villa et al. 2013), produciéndose en esta reacción una ruptura de los enlaces de unión Si-O y Al-O de la puzolana debido al ataque de los iones hidróxido (OH^-) y a la reacción de los aniones de silicio y aluminio con los cationes Ca^{2+} (Hewlett 1998).

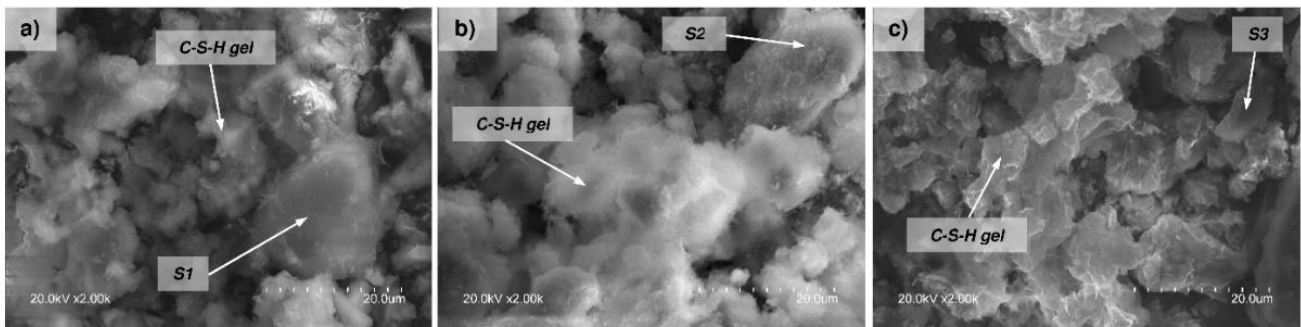


Figura 4.10. Formación de geles C-S-H en el sistema residuo biomasa/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a los 90 días: a) S1; b) S2; y c) S3 (Medina et al. 2017b)

Respecto a los geles, se observa que la morfología dominante está constituida por aglomeraciones granulares de varios tamaños asociados a geles con morfología tipo III (Tipo III— pequeños granos equidimensionales), según la clasificación propuesta por Diamond et al. (Diamond 1976). Esta morfología está en consonancia con la descrita previamente por otros autores que estudiaban la morfología de los geles resultante de la reacción entre el humo de sílice/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (He et al. 2014), residuo cerámico de sanitarios / $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Medina et al. 2016a) y residuo lodo granito/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Medina et al. 2017a).

La Tabla 4.5, muestra la relación Ca/Si obtenida por EDX de los geles C-S-H formados por la reacción puzolánica de los residuos de biomasa analizados. En la misma puede observarse que todo ellos presentan una relación Ca/Si mayor de 1.0 e inferior a 1.5. Por tanto, de acuerdo con la clasificación propuesta por Taylor, los geles obtenidos concuerdan con geles C-S-H tipo I procedentes de geles sintéticos (Taylor 1950). Finalmente, indicar que estos geles procedentes de la reacción puzolánica muestran relaciones de Ca/Si inferiores a los geles C-S-H obtenidos en la hidratación de un cemento portland (Ca/Si \sim 1.7) (Taylor 1997).

Tabla 4.5. Relación Ca/Si de los geles C-S-H en el sistema residuo de biomasa/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Relación	Residuos de biomasa		
	S1	S2	S3
Ca/Si	1.17	1.09	1.18

4.4. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas del presente capítulo son:

- Los tres residuos de biomasa analizados no cumplen con todos los requisitos exigidos en la norma UNE EN 450 -1 y americana ASTM C 618-19 para ser considerados como cenizas de co-combustión o cenizas volantes de carbón de clase C o clase F, respectivamente.
- La cantidad de SiO₂ reactiva > 25 wt% de los tres residuos de biomasa indica que pueden ser considerados como materiales puzolánicos, presentando mayor contenido de sílice reactiva los de naturaleza 100% herbácea que aquellos que tiene mezcla de naturaleza herbácea y forestal.
- Los dos residuos de naturaleza totalmente herbácea (S1 y S2) son más amorfos que el residuo compuesto de naturaleza herbácea y forestal (S3).
- Los tres residuos de biomasa sin activación térmica presentan una actividad puzolánica similar a los 28 días según un método químico acelerado, presentando valores similares a otras adiciones normalizadas empleadas en el cemento como el humo de sílice.
- La activación térmica de los residuos de biomasa no produce ningún cambio mineralógico ni mejora apreciable de la actividad puzolánica.
- Los resultados de XRD, FT-IR, DTA/TGA y SEM/EDX muestran que únicamente se forma gel C-S-H como producto de hidratación formado durante la reacción puzolánica. Este gel C-S-H se caracteriza por presentar una morfología dominante tipo III “pequeños granos equidimensionales” y relaciones Ca/Si bajas (1.09 – 1.18).
- Más estudios sobre residuos de biomasa deben ser realizados para poder establecer nuevos criterios de conformidad para utilizarlos como adiciones al cemento o como cenizas para la fabricación de hormigón, sin poner en peligro las prestaciones durables y mecánicas de estos nuevos productos.

4.5. REFERENCIAS

A

Arsenović, M., L. Pezo, L. Mančić and Z. Radojević. Thermal and mineralogical characterization of loess heavy clays for potential use in brick industry. *Thermochimica Acta*, 2014, 580, 38-45.

Arvelakis, S., P. A. Jensen and K. Dam-Johansen. Simultaneous Thermal Analysis (STA) on Ash from High-Alkali Biomass. *Energy & Fuels*, 2004, 18(4), 1066-1076.

ASTM International. ASTM C618-19. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. In.: American Society for Testing and Materials, 2019.

C

Cuenca, J., J. Rodríguez, M. Martín-Morales, Z. Sánchez-Roldán and M. Zamorano. Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 2013, 40, 702-709.

D

Diamond, S. 1976. Cement paste microstructure: an overview at several levels. In *Proceedings of the 7th Congr. Hydraulic Cement pastes: Their structure and properties*, 1976, SLEFFIELD ed., 2-30.

Du, S., H. Yang, K. Qian, X. Wang and H. Chen. Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash. *Fuel*, 2014, 117, Part B, 1281-1287.

E

European Commission. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste. In.: Official Journal of the European Union, 2008.

European Commission. A roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050. In. Brussels: COM(2011) 112 final, 2011.

European Union. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. In.: Official Journal of the European Union, 2009.

F

Fernández-Pereira, C., J. A. De La Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva and Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 2011, 90(1), 220-232.

Frías, M. and J. Cabrera. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(4), 519-527.

Frías, M., H. Savastano, E. Villar, M. I. Sánchez de Rojas and S. Santos. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(9), 1019-1023.

Frías, M., E. Villar and H. Savastano Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(4), 490-496.

G

García-Lodeiro, I., A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco and A. Palomo. FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 45(1), 63-72.

Gómez-Barea, A., L. F. Vilches, C. Leiva, M. Campoy and C. Fernández-Pereira. Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(2), 227-236.

H

Hatakeyama, T. and Liu, Z. "Handbook of Thermal Analysis". edited by J.W. SONS. Edition ed. Chichester, England, 1998.

He, C., E. Makovicky and B. Osbæck. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, 1994, 9(3), 165-187.

He, C., E. Makovicky and B. Øsbæck Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. *Applied Clay Science*, 1995, 9(5), 337-354.

He, Y., L. Lu, L. Struble, J. Rapp, P. Mondal and S. Hu. Effect of calcium-silicon ratio on microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature. *Materials and Structures*, 2014, 47(1-2), 311-322.

Henry, D. G., J. S. Watson and C. M. John. Assessing and calibrating the ATR-FTIR approach as a carbonate rock characterization tool. *Sedimentary Geology*, 2017, 347, 36-52.

Hewlett, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. edited by P.C. HEWLETT. Edition ed. London, 1998. p. 1053. ISBN 0-340-56589-6.

Hinojosa, M. J. R., A. P. Galván, F. Agrela, M. Perianes and A. Barbudo. Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *Fuel*, 2014, 128, 248-259.

I

Ibañez, A. and F. Sandoval. La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1993, 32(6), 349-361.

J

Jamil, M., A. B. M. A. Kaish, S. N. Raman and M. F. M. Zain. Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system. *Construction and Building Materials*, 2013, 47, 588-593.

Jidrada, P., G. Sua-Iam, B. Chatveera and N. Makul. Recycling of combined coal-biomass ash from electric power plant waste as a cementitious material: characteristics and improvement. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, 18(3), 527-540.

K

Khan, A. A., W. De Jong, P. J. Jansens and H. Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(1), 21-50.

Khorami, J., A. Lemieux, J. Dunnigan and D. Nadeau. Induced conversion of aluminium silicate fibers into mullite and cristobalite by elevated temperatures: A comparative study on two commercial products. *Thermochimica Acta*, 1987, 120, 1-7.

Klimesch, D. S. and A. S. Ray. Chapter 16: "The use of thermal analysis in relation to hydrothermally treated CaO-SiO₂-H₂O and CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O systems" *Advances in Cement Technology*. *Advances in Cement Technology*. Edition ed. New Delhi, Indian, 2002. ISBN 81-88305-04-09.

L

Leivo, J., M. Lindén, J. M. Rosenholm, M. Ritola, C.V. Teixeira, E. Levänen and T. A. Mäntylä. Evolution of aluminosilicate structure and mullite crystallization from homogeneous nanoparticulate sol-gel precursor with organic additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(9), 1749-1762.

Liebig, E. and E. Althaus. Pozzolanic Activity of Volcanic Tuff and Suevite: Effects of Calcination. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(4), 567-575.

Lin, B. and Z. Zhang. Carbon emissions in China's cement industry: A sector and policy analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58, 1387-1394.

Magdziarz, A., A. K. Dalai and J. A. Koziński. Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes. *Fuel*, 2016, 176, 135-145.

Medina, C., P. F. G. Banfill, M. I. Sánchez de Rojas and M. Frías Rheological and calorimetric behaviour of cements blended with containing ceramic sanitary ware and construction/demolition waste. *Construction and Building Materials*, 2013, 40, 822-831.

Medina, C., I. F. Saez del Bosque, E. Asensio, M. Frias and M. I. Sánchez de Rojas. Mineralogy and Microstructure of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction in the Sanitary Ware Waste/Ca(OH)₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016a, 99(1), 340-348.

Medina, C., I. F. Sáez del Bosque, E. Asensio, M. Frías and M.I. Sánchez de Rojas. New additions for eco-efficient cement design. Impact on calorimetric behaviour and comparison of test methods. *Materials and Structures*, 2016b, 49(11), 4595-4607.

Medina, G., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Mineralogical study of granite waste in a pozzolan/Ca(OH)₂ system: Influence of the activation process. *Applied Clay Science*, 2017a, 135, 362-371.

Medina, J. M., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Characterisation and valorisation of biomass waste as a possible addition in eco-cement design. *Materials and Structures*, 2017b, 50(5), 207.

Mollah, M. Y. A., S. Promreuk, R. Schennach, D. L. Cocke and R. Güller. Cristobalite formation from thermal treatment of Texas lignite fly ash. *Fuel*, 1999, 78(11), 1277-1282.

Moropoulou, A., A. Bakolas and E. Aggelakopoulou. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 2004, 420(1-2), 135-140.

Nakanishi, E. Y., M. Frías, S. Martínez-Ramírez, S. F. Santos, M.S. Rodrigues, O. Rodríguez and H. Savastano. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. *Construction and Building Materials*, 2014, 73, 391-398.

Nunes, L. J. R., J. C. O. Matias and J. P. S. Catalão. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53, 235-242.

Nunes, L. J. R., J. C. O. Matias and J. P. S. Catalão. Biomass in the generation of electricity in Portugal: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 71, 373-378.

Nurmesniemi, H., K. Manskinen, R. Pöykiö and O. Dahl. Forest fertilizer properties of the bottom ash and fly ash from a large-sized (115 MW) industrial power plant incinerating wood-based biomass residues. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2012, 47(1), 43-52.

○

Oh, D.-Y., T. Noguchi, R. Kitagaki and W.-J. Park. CO₂ emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese cement industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38, 796-810.

P

Padmaja, P., G. M. Anilkumar, P. Mukundan, G. Aruldas, and K.G.K. Warriar. Characterisation of stoichiometric sol-gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3(7), 693-698.

Pode, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53, 1468-1485.

Puligilla, S. and P. Mondal. Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FTIR spectral subtraction. *Cement and Concrete Research*, 2015, 70, 39-49.

R

Rajamma, R., R. J. Ball, L. S. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J. A. Labrincha and V. M. Ferreira. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2?3), 1049-1060.

Ramachandran, V. S., R. M. Paroli, J. J. Beaudoin and A. H. Delgado. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Edition ed. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2002. ISBN 978-0-8155-1487-9.

S

Saez Del Bosque, I. F., S. Martinez-Ramirez and M. T. Blanco-Varela. FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate. *Construction and Building Materials*, 2014, 52, 314-323.

Sanchez de Rojas, M. I., F. Marin, J. Rivera and M. Frias. Morphology and properties in blended cements with ceramic wastes as a pozzolanic material. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(12), 3701-3705.

Sasaki, K., T. Masuda, H. Ishida and T. Mitsuda. Synthesis of Calcium Silicate Hydrate with Ca/Si = 2 by Mechanochemical Treatment. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(2), 472--476.

Scarlat, N., J.-F. Dallemand, F. Monforti-Ferrario and V. Nita. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts. *Environmental Development*, 2015, 15, 3-34.

Senthil Kumar, R. and P. Rajkumar Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. *Infrared Physics & Technology*, 2014, 67, 30-41.

Shaw, S., C. M. B. Henderson and B. U. Komanschek. Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. *Chemical Geology*, 2000, 167(1-2), 141-159.

Shen, W., L. Cao, Q. Li, W. Zhang, G. Wang and C. Li. Quantifying CO₂ emissions from China's cement industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 50, 1004-1012.

Sua-Iam, G. and N. Makul. Utilization of coal- and biomass-fired ash in the production of self-consolidating concrete: a literature review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 100, 59-76.

T

Tang, C., J. Zhu, Z. Li, R. Zhu, Q. Zhou, J. Wei, H. He and Q. Tao. Surface chemistry and reactivity of SiO₂ polymorphs: A comparative study on α -quartz and α -cristobalite. *Applied Surface Science*, 2015, 355, 1161-1167.

Taylor, H. F. W. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1950, 3682-3690.

Taylor, H. F. W. Cement. edited by A. PRESS. Edtion ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.

Tortosa Masiá, A. A., B. J. P. Buhre, R. P. Gupta and T. F. Wall. Characterising ash of biomass and waste. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(11-12), 1071-1081.

U

UNE. UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. In. Madrid: Asociación Española de Normalización, 2011.

UNE. UNE 80225:2012. Métodos de ensayo de cementos. Análisis químico. Determinación del dióxido de silicio (SiO₂) reactivo en los cementos, en las puzolanas y en las cenizas volantes. In. Madrid (España): Asociación Española de Normalización, 2012.

UNE. UNE EN 450-1:2013. Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad. In.: Asociación Española de Normalización, 2013.

V

Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen and C. G. Vassileva An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, 89(5), 913-933.

Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen and C. G. Vassileva. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 2013, 105, 40-76.

Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva and T.J. Morgan. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 2012, 94, 1-33.

Vigil De La Villa, R., R. Fernández, O. Rodríguez, R. García, E. Villar and M. Frías. Evolution of the pozzolanic activity of a thermally treated zeolite. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(8), 3213-3224.

Villar-Cociña , E., M. Frías , J. Hernández-Ruiz and H. Savastano Pozzolanic behaviour of a bagasse ash from the boiler of a Cuban sugar factory. *Advances in Cement Research*, 2013, 25(3), 136-142.

Villar-Cociña, E., E. V. Morales, S. F. Santos, H. Savastano and M. Frías. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(1), 68-73.

Voll, D., P. Angerer, A. Beran and H. Schneider. A new assignment of IR vibrational modes in mullite. *Vibrational Spectroscopy*, 2002, 30(2), 237-243.

W

Wang, G., L. Shen and C. Sheng Characterization of Biomass Ashes from Power Plants Firing Agricultural Residues. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1), 102-111.

Wang, S. and L. Baxter Comprehensive study of biomass fly ash in concrete: Strength, microscopy, kinetics and durability. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88(11?12), 1165-1170.

Wang, S., A. Miller, E. Llamazos, F. Fonseca and L. Baxter. Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel*, 2008, 87(3), 365-371.

Y

Yilmaz, H. and H. Kaçmaz Distinguishing opaline silica polymorphs from α -cristobalite in Gedikler bentonite (Uşak, Turkey). *Applied Clay Science*, 2012, 62-63, 80-86.

Yu, P., R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. Mcmillan and X. Cong. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82, 742-748.

Capítulo



5

DISEÑO Y PROPIEDADES DE MORTEROS
BINARIOS ECO-RESPETUOSOS CON EL
MEDIO AMBIENTE A PARTIR DE CENIZAS DE
BIOMASA PROCEDENTES DE PLANTAS DE
PRODUCCIÓN DE ENERGÍA

*Versión previa a las correcciones del artículo publicado en
Cement and Concrete Composites 104 (2019) 103372*

*J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103372>*

5. DISEÑO Y PROPIEDADES DE MORTEROS BINARIOS ECO-RESPETUOSOS CON EL MEDIO AMBIENTE A PARTIR DE CENIZAS DE BIOMASA PROCEDENTES DE PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA

5.1. RESUMEN

La utilización de biomasa para la obtención de energía eléctrica y térmica es una actividad que se verá incrementada en los próximos años, resultado del actual marco energético y medioambiental que trata de fomentar un crecimiento sostenible en una economía circular. Este proceso industrial, conlleva intrínsecamente la generación de grandes cantidades de residuos (cenizas volantes de biomasa y cenizas de cenicero de biomasa) que son depositados principalmente en vertedero, con la consiguiente pérdida de recursos y el impacto medioambiental que conlleva esta actuación.

El presente capítulo de la tesis doctoral analiza la viabilidad de incorporar parcialmente (10 wt% y 20 wt%) tres cenizas de cenicero de biomasa procedentes de tres plantas españolas de obtención de energía eléctrica como materiales cementantes suplementarios en el diseño de nuevos cementos eco-eficientes, evaluando su efecto en las propiedades químicas, reológicas, mecánicas y microestructurales. Además, los resultados obtenidos de resistencia a compresión y flexotracción se trataron estadísticamente evaluando la influencia de los factores (tipo de residuo, porcentaje de sustitución y tiempo de curado) sobre estas variables, mediante la realización de un análisis de varianza univariante (ANOVA). Los resultados indican que la incorporación de estas adiciones, provocan cambios en la estructura porosa de los morteros con el tiempo de curado, traduciéndose en una mejora de las prestaciones mecánicas respecto a los morteros convencionales a largas edades. El estudio estadístico, desvela que el porcentaje y el tiempo de curado tienen un efecto estadísticamente significativo sobre las propiedades mecánicas, mientras que el tipo de residuo no afecta significativamente a las mismas. Finalmente, indicar que los nuevos cementos diseñados son aptos para su empleo en el sector de la construcción, cumpliendo los requisitos establecidos en la norma UNE EN 197-1 para los cementos designados CEM II/A y CEM IV/A, en función del porcentaje de sustitución.

5.2. ESTADO DEL ARTE

El cemento portland es el conglomerante más utilizado como material de construcción. La fabricación de cemento se produce a partir de materias primas como rocas calizas (CaCO_3) y arcillas (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3), las cuales son inicialmente molidas y mezcladas en una relación aproximada de 80% de caliza y 20% de arcillas (Flatt et al. 2012). Posteriormente son calcinadas en un horno rotatorio a una temperatura de ~ 1450 °C para formar las fases propias del clínker (alita, belita, aluminato tricálcico y fase ferrito). El

clínker, una vez enfriado, se muele y se mezcla con ~5% de yeso como regulador de fraguado en la fabricación de cemento portland tipo CEM I. Durante este proceso de fabricación se emiten grandes volúmenes de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂ procedente de la descarbonatación de la caliza y de los combustibles fósiles, los cuales representan entre 5-7 % de las emisiones globales de CO₂, principal responsable del calentamiento global (Gartner and Hirao 2015). De forma paralela, se consumen grandes cantidades de materias primas y de energía, estimándose que la producción de 1 tonelada de clínker conlleva un consumo de 1.7 toneladas de materias primas y 3-6 billones de toneladas equivalente a 3.2 GJ - 6.3 GJ de energía (Oss Hendrik and Padovani Amy 2008).

En este contexto, y con el fin de reducir el consumo de materias primas y las emisiones de gases de efecto invernadero durante el proceso de fabricación de cemento, es habitual la sustitución de clínker por otros residuos ricos en sílice amorfa y fino tamaño de partícula como las cenizas volantes y las escorias de horno alto que están normalizadas en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011).

En conjunción a estas medidas, hoy en día, existen diversas normativas que intentan fomentar nuevas políticas de sostenibilidad medioambiental. Concretamente, la Directiva europea 2009/28/CE (European Union 2009) y el plan de energías renovables PER 2011-2020 de España (Ministerio de Industria 2011), establece medidas que fomenten una mayor utilización de energía procedente de fuentes renovables, junto con el ahorro energético y una mayor eficiencia energética. En concreto, la Unión Europea (European Union 2009) pretende alcanzar una cuota del 20% de la energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía para el año 2020.

En base al cumplimiento de estas políticas, es razonable que se vaya a ir produciendo un incremento de producción de energía (eléctrica y térmica) a partir biomasa como posible fuente de energía renovable en los próximos años. En este proceso de producción de energía tiene lugar la combustión de diferentes tipos de biomasa (forestal, agrícola leñoso, agrícola herbáceo y cultivos energéticos), generándose una considerable cantidad de residuos de biomasa que actualmente son llevados a vertederos.

De acuerdo a la directiva europea 2008/98/CE (European Commission 2008) que tiene como objeto establecer medidas que permitan mitigar los efectos adversos de la acumulación de residuos en vertederos, así como la forma más responsable de manejarlos (prevención, reutilización, reciclado, y recuperación con otros fines como la valorización energética) es razonable pensar que se debe buscar una valorización para los residuos de biomasa generados en las plantas de producción de energía. Estos residuos de biomasa pueden ser de dos tipos: i) cenizas volantes de biomasa, BFA: que proceden de la combustión y escapan por la chimenea siendo retenidas para evitar su liberación a la atmósfera por diversos sistemas (Cuenca et al. 2013), por tanto son las cenizas recogidas en los ciclones, precipitadores o filtros de mangas (Magdziarz et al. 2016; Wang et al. 2012a); o ii) cenizas de cenicero de biomasa, BBA también llamadas en algunas ocasiones como escorias que corresponden a la proporción de residuos inquemados de la combustión en el horno - parilla o incinerador (Cuenca et al. 2013) y por tanto son las

cenizas recogidas en el fondo de la cámara de combustión (Nunes et al. 2016; Wang et al. 2012a). Habitualmente las BFA se caracterizan por un menor tamaño de partícula que las BBA (Eliche-Quesada et al. 2017).

En este escenario durante los últimos años, se están estudiando cenizas procedentes de la combustión en laboratorio de diversos residuos agro-industriales (caña de azúcar (Cordeiro et al. 2009; Frías et al. 2011), hojas de bambú (Frías et al. 2012; Rodier et al. 2016; Villar-Cociña et al. 2011), cáscara de arroz (Gonzalez-Kunz et al. 2017; Khalil et al. 2014), hierba de elefante (Nakanishi et al. 2014), etc.) como materiales cementantes suplementarios (SCMs). Sin embargo, existen pocos trabajos con aplicaciones en materiales de construcción que utilizan directamente los residuos de biomasa procedentes de plantas de producción de energía y calor, los cuales son obtenidos de la combustión a gran escala de diversos residuos agro-industriales o de biomasa conjuntamente, no siendo sus conclusiones esclarecedoras hasta el momento. Adicionalmente, indicar que la mayoría de estos trabajos están centrados en el uso de cenizas volantes de biomasa (BFA) y en una menor medida en el empleo de las cenizas de cenicero de biomasa (BBA).

Dentro del primer grupo se encuentra los trabajos que emplean las cenizas volantes de biomasa, (BFA) :

- i) procedente de la combustión de los residuos de poda del olivo y poda de masa arbórea (pino) (Eliche-Quesada et al. 2017) o procedente de la industria del aceite de oliva (Fernández-Pereira et al. 2011) en la sustitución de arcillas para la fabricación de ladrillos; ii) procedente de la combustión de madera como sustituto del filler natural en la fabricación de hormigones autocompactantes (Cuenca et al. 2013) ya que no es posible su aplicación como adición mineral por su baja puzolanicidad a priori (Cuenca et al. 2013), al presentar una composición química con bajo contenido de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ y alto contenido de CaO (Cuenca et al. 2013; Vassilev et al. 2010) o como adición en el diseño de hormigones observándose que para porcentajes inferiores y superiores a 25% las prestaciones mecánicas se mantienen iguales o descienden a los 28 días respectivamente (Nagroekienė and Daugėla 2018); y iii) como sustituto de cemento, esto es, material cementante suplementario (SCMs) en la fabricación de morteros y/o hormigones.

Dentro de este último grupo, se encuentra el trabajo llevado a cabo por Rajamma et al. (Rajamma et al. 2009; Rajamma et al. 2015) que emplean BFA procedente de la combustión de residuos forestales de una planta de producción de electricidad en Portugal, analizando las propiedades de morteros que incorporan un 10%, 20% y 30%, estableciendo que para porcentajes superiores a 20% se produce un descenso importante de las propiedades mecánicas y para un 10% presentan un comportamiento similar al OPC. En esta línea también se encuentra la investigación realizada por Horsakulthai et al. (Horsakulthai et al. 2011) que estudian la viabilidad de BFA procedente de la combustión de 82.5% bagazo, 15% cáscara de arroz y 2.5% madera de poda en una planta pequeña de producción de energía que concretamente produce energía eléctrica en una industria azucarera, como sustituto parcial (10% y 20%) de cemento

en la fabricación de hormigones registrándose que los nuevos hormigones presentaban buenas prestaciones mecánicas (resistencia a compresión ligeramente superiores al hormigón patrón) y de durabilidad (mejor penetración de cloruros y mayor resistencia a la corrosión). Asimismo, Jidrada et al. (Jidrada et al. 2016) analizan la viabilidad de valorizar cenizas de biomasa procedentes de la combustión de cáscara de arroz y eucalipto con distinto grado de molienda como SCMs en un porcentaje entre 15% - 45%, registrándose que la incorporación de las misma produce un incremento de la demanda de agua y un descenso de las prestaciones mecánicas a medidas que aumenta su porcentaje. En este mismo contexto, Ramos et al. (Ramos et al. 2013) investigan las cenizas volantes procedentes de la combustión de madera en la obtención de energía eléctrica, incorporando este residuos nuevamente como SCMs en un porcentaje de un 10% y 20% observando que a largas edades las prestaciones mecánicas son similares a las obtenidas en el cemento de referencia. Finalmente, se encuentran dentro de este grupo el trabajo realizado por Ban y Ramli (Cheah and Ramli 2011) que incorporaban ceniza de biomasa procedente de la combustión (cenizas de desecho de madera) como SCMs en un porcentaje de un 10%, 20% y 30% registrando un incremento de las prestaciones mecánicas a pequeños porcentajes (10 %) y una merma de las mismas para porcentajes más altos (20%-30%);

En cuanto a la valorización de BBA, el número de trabajos existentes en la actualidad es aún muy reducido, pudiendo ser clasificados en tres vertientes en función de su uso : i) como SCMs o filler en la fabricación de morteros; ii) como arena en el diseño de morteros (Wyrzykowski et al. 2016) o como material granular en capas estructurales de carreteras (Cabrera et al. 2016; Cabrera et al. 2018); y iii) como materia prima en la fabricación de ladrillos (de la Casa and Castro 2014).

En este primer grupo, se encuentra la investigación realizada por Rosales et al. (Rosales et al. 2017) que emplean BBA procedente de la combustión de residuos de biomasa de olivo (40 % hueso de oliva and 60 % biomasa de madera de álamo, olivo y pino), como sustituto parcial del cemento en un porcentaje de un 20% y 38.5% en volumen, obteniéndose un disminución de las propiedades mecánicas. En cambio, García et al. (Garcia and Sousa-Coutinho 2013) reporta resistencias mecánicas a compresión superiores en morteros normalizados con incorporación de un 5% y 10% de biomasa forestal a edades superiores de 28 días e inferiores a menor edad. Por otro lado, Sklivaniti et al. (Sklivaniti et al. 2017) uso de BBA procedentes de la combustión de la poda de olivo como filler observando descensos importantes en la resistencia a compresión a medida que aumenta el porcentaje de sustitución, situándose este descenso entre un 20% - 30% respecto al patrón para una incorporación entre de un 2% - 10% en peso respectivamente.

En este contexto, la valorización de cenizas de cenicero de biomasa constituye una línea novedosa y de interés a nivel nacional e internacional, debido a: i) la escasa literatura de trabajos previos que utilicen BBA en el diseño de nuevos cementos; ii) ausencia de trabajos previos que valorización BBA procedente de la combustión simultánea de residuos forestales y herbáceos; iii) ausencia de normativa sobre su

reutilización; iv) creciente aumento anual del volumen de esta tipología de residuos por la incremento del número de plantas de obtención de energía eléctrica a partir de biomasa; y v) importancia en el conocimiento científico del comportamiento mecánico y de la microestructura de estos nuevos materiales.

Por lo tanto, el presente capítulo trata de clarificar la laguna científico - técnica existente en la actualidad sobre la viabilidad de utilizar las cenizas de cenicero de biomasa en el ámbito de la ingeniería civil y la edificación, evaluando el efecto que tiene la incorporación parcial (10 wt% y 20 wt%) de diferentes cenizas de cenicero de biomasa procedentes de tres plantas diferentes de generación de energía del territorio nacional español en las prestaciones químicas, reológicas, mecánicas y microestructurales de los nuevos cementos sostenibles tipo II/A y IV/A diseñados. Finalmente, se realizó un análisis de varianza univariante (ANOVA), evaluando la influencia de los factores (edad, porcentaje de sustitución y tipo de ceniza de cenicero de biomasa) sobre las variables independientes (resistencia a compresión y flexotracción).

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Requerimientos químicos y físicos de los nuevos cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente

La Tabla 5.1 muestra los requisitos químicos exigidos por norma UNE EN 197-1 (UNE 2011) para los cementos comunes. En la misma, se pone de manifiesto que los nuevos cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente cumplen con los requerimientos exigidos para ser considerados: a) cementos tipo II/A con un contenido de adición entre 6 wt% y 20 wt%; y b) cementos tipo IV/A con un contenido de adición entre 11 wt% - 35 wt% (OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3).

Tabla 5.1. Requisitos químicos de los cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente

Cementos binarios	Constituyentes químicos (wt%)		Puzolanicidad	Cumplimiento de los requerimientos UNE EN 197-1 (UNE 2011)	
	SO ₃	Cl ⁻		CEM II/A ^a	CEM IV/A ^b
OPC+10S1	3.04	0.003	-	Si	No
OPC+10S2	3.03	0.006	-	Si	No
OPC+10S3	3.06	0.020	-	Si	No
OPC+20S1	2.77	0.006	Resultado Positivo	Si	Si
OPC+20S2	2.74	0.01	Resultado Positivo	Si	Si

Tabla 5.1. (Continuación tabla página anterior)

Cementos binarios	Constituyentes químicos (wt%)		Puzolanicidad	Cumplimiento de los requerimientos UNE EN 197-1 (UNE 2011)	
	SO ₃	Cl ⁻		CEM II/A ^a	CEM IV/A ^b
OPC+20S3	2.80	0.04	Resultado Positivo	Si	Si
<i>Nota.</i> - ^a SO ₃ ≤ 4.00% y Cl ⁻ ≤ 0.10%; ^b SO ₃ ≤ 4.00%, Cl ⁻ ≤ 0.10% y resultado de puzolanicidad positivo en el ensayo de Frattini					

Las propiedades físicas de los nuevos cementos diseñados, son mostrados en la Tabla 5.2, junto a los valores exigidos por la norma europea de cementos (UNE 2011). En la misma, se puede observar que el tiempo inicial y final de fraguado es superior al OPC independientemente del porcentaje y tipo de residuo. A su vez, se puede apreciar que es similar para los residuos S1 y S2 y ligeramente superior para el S3 independientemente del porcentaje de sustitución. Este último comportamiento, es atribuido a la mineralogía intrínseca de cada uno de los tres residuos, de manera que el residuo S3 es el menos reactivo debido a que presenta una mineralogía más cristalina (Medina et al. 2017b) y menor contenido de sílice reactiva. Este hecho se traduce en un retraso en el tiempo inicial y final de fraguado para los cementos con sustitución de S3 tanto en un 10 wt% como sobre todo con un 20 wt%. A pesar de ello, destacar que los nuevos eco-cementos cumplen con límite exigido por la normativa para cementos comunes de clase resistente 42.5 MPa.

Tabla 5.2. Requerimientos físicos de los cementos

Cemento	Propiedad		
	Tiempo de fraguado (± 10 min)		Estabilidad de volumen (mm)
	Tiempo inicial	Tiempo final	
OPC	135.0	207.6	0
OPC+10S1	186.0	252.6	1
OPC+10S2	192.0	258.0	1
OPC+10S3	204.0	268.2	1
OPC+20S1	192.0	274.8	1
OPC+20S2	196.0	265.2	1
OPC+20S3	264.0	367.8	1
Límite establecido por la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011)	≥ 60	-	≤ 10

Estos nuevos cementos binarios experimentan un retraso en el tiempo inicial y final de fraguado respecto al OPC, debido probablemente a: i) que la sustitución de cemento por estos residuos conlleva una disminución en el porcentaje de C_3A , el cual juega un papel importante en las primeras horas de hidratación del cemento (Akkarapongtrakul et al. 2017); ii) el fino tamaño de partículas de estos residuos (superficies específicas $3.25 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.77 \text{ m}^2/\text{g}$, $6.63 \text{ m}^2/\text{g}$ para S1, S2 y S3, respectivamente (Medina et al. 2017b)) hace que compitan por el agua, minimizando la proporción de agua disponible para la hidratación del cemento y prolongando de este modo el tiempo inicial de fraguado; iii) a la presencia de algún metal pesado (Zn y Cu) en las adiciones, los cuales se caracterizan por retrasar el proceso de fraguado (Berra et al. 2015). Este retraso en el tiempo inicial de fraguado también ha sido observado en otros cementos que incorporan cenizas procedentes de precipitador electrostático de una planta de producción térmica que usa una parrilla para la combustión de madera y residuos forestales procedentes de las actividades de poda, también para cenizas procedentes de la combustión en lecho fluidizado burbujeante de corteza de eucalipto de una planta de cogeneración asociada con la producción de pulpa de papel (Rajamma et al. 2015) y en la combustión de residuos de madera (Berra et al. 2015).

Finalmente, en cuanto a la estabilidad de volumen, se puede establecer que la adición de cualquiera de los tres residuos (S1, S2 y S3) no provoca un efecto expansivo en los nuevos cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente y cumplen con el requisito exigido ($\leq 10 \text{ mm}$) por la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011).

5.3.2. Ensayo de puzolanicidad

La Figura 5.1, muestra los resultados obtenidos en el ensayo de Frattini de los nuevos cementos diseñados a los 8 y 15 días de ensayo. En la misma, se puede observar que a los 8 días (Figura 5.1-(a)) los cementos con adición se encuentran ligeramente por encima de la curva de solubilidad de CaO , mostrando un desplazamiento hacia la derecha de la curva $[\text{CaO}]/[\text{OH}^-]$ respecto al cemento patrón (OPC). Este desplazamiento es mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución, independientemente de la adición (S1, S2 o S3), al mismo tiempo que se encuentra acompañado de una disminución en la concentración de Ca^{2+} que es liberado durante el proceso de hidratación del cemento.

Respecto a los 15 días, se aprecia que los cementos con un 10 wt% de adición se encuentran nuevamente por encima de la curva de solubilidad, mientras que los de un 20 wt% se sitúan por debajo de la misma debido a la reducción en el contenido de Ca^{2+} liberado en el proceso de hidratación como resultado de la reacción puzolánica que tiene lugar. Por lo tanto, según lo recogido en la actual norma UNE EN 197-1 los cementos OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3 se podrían catalogar como cementos puzolánicos (clase IV/A).

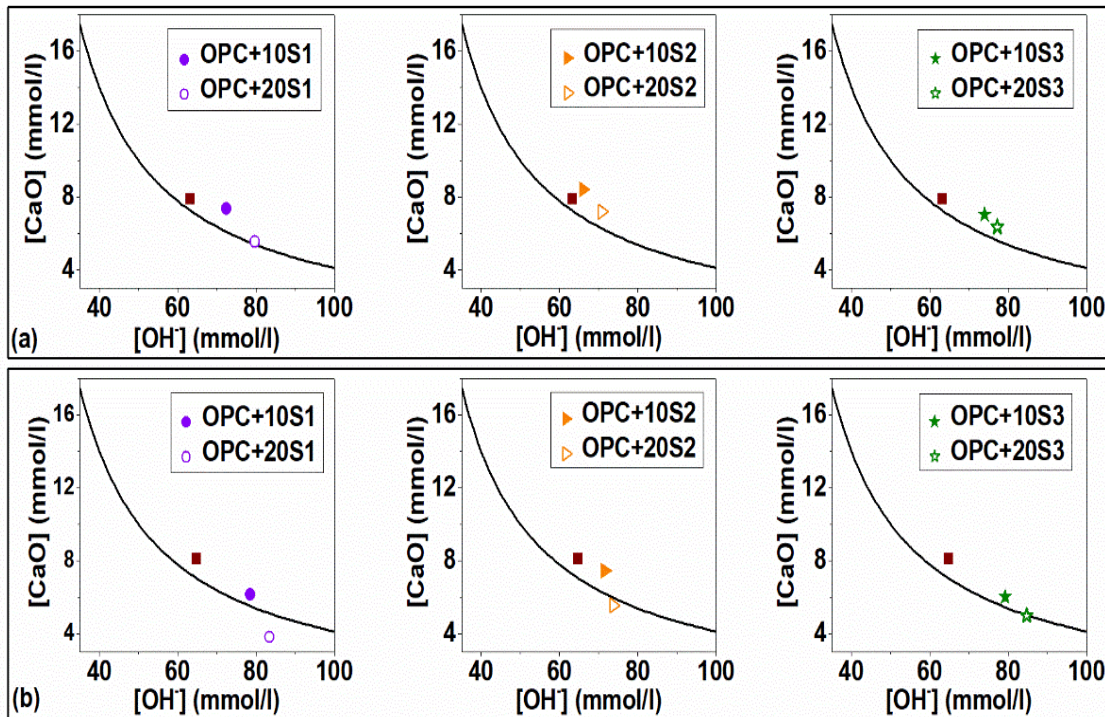


Figura 5.1. Diagrama de Frattini para confirmar la puzolanicidad a: a) 8 días; and b) 15 días

La Tabla 5.3 muestra el porcentaje de reducción de la máxima concentración de [CaO] o índice de puzolanicidad (Wang et al. 2014) de las mezclas con un 20 wt% de adición a los 8 y 15 días del ensayo de Frattini. En la misma, se observa que todos los cementos analizados a los 8 días de ensayo muestran valores negativos, lo que significa que se encuentran en la parte superior de la curva de solubilidad no presentando actividad puzolánica. Estos valores negativos deberían de ser normalizados a 0 % equivalente de CaO eliminado. Respecto a los resultados a 15 días de ensayo, se observan que los cementos con adición muestran un valor positivo, siendo indicativo de la actividad puzolánica que presentan estas cenizas de cenicero de biomasa. En este sentido, la actividad puzolánica del S1 > S2 > S3 con un valor del índice de puzolanicidad de 25.6%, 6.8% y 0.4%, respectivamente.

Tabla 5.3. Resultados del ensayo de Frattini para los nuevos cementos con 20 wt% de cenizas de cenicero de biomasa cuantificadas usando la ecuación propuesta en el punto 3.7.1 del capítulo 3

Cemento	[OH ⁻] (mmol/l)	[CaO] (mmol/l)		Reducción [CaO] (%)
		[CaO] _{test}	Max [CaO]	
OPC+20S1 - 8 d	79.75	5.55	5.41	-2.68
OPC+20S2 - 15 d	83.50	3.80	5.11	25.63
OPC+20S3 - 8 d	70.75	7.20	6.28	-14.69
OPC+20S1 - 15 d	73.75	5.55	5.96	6.84
OPC+20S2 - 8 d	77.25	6.35	5.62	-12.94
OPC+20S3 - 15 d	84.75	5.00	5.02	0.36

Finalmente, respecto a los valores registrados indicar que: i) S1 presenta un valor próximo al registrado previamente para la ceniza de combustión de pastos ($\approx 30\%$) obtenida en laboratorio por Wang et. (Wang et al. 2014), así como muy por debajo del humo de sílice ($\approx 75\%$) y de otras cenizas de combustión, procedente de la calcinación de residuos de mazorca de maíz (Memon and Khan 2018) en el laboratorio a diferentes temperaturas (400 °C, 500 °C y 600 °C), que muestran una reducción de [CaO] entre el 68% – 83%; y ii) S2 y S3 tiene un reducción de [CaO] próximo al registrado (3.3%) por Memon y Khan (Memon and Khan 2018) para ceniza de mazorca de maíz resultantes de la calcinación de biomasa procedente de residuos agrícolas a 700 °C.

5.3.3. Propiedades mecánicas de los nuevos morteros de cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente

5.3.3.1. Resistencia a compresión y flexotracción

La Figura 5.2 muestra la evolución de resistencia mecánica a compresión de los morteros diseñados a diferentes edades de curado, observándose que todos los cementos estudiados muestran una resistencia a compresión superior a 10 MPa (42.5 N) o 20 MPa (42.5 R) a los 2 días y superior e igual a 42.5 MPa (42.5N/ 42.5R) a los 28 días; cumpliendo de este modo con las exigencias mecánicas recogidas en la normativa vigente UNE EN 197-1 (UNE 2011) para los cementos de clase resistente 42.5 MPa.

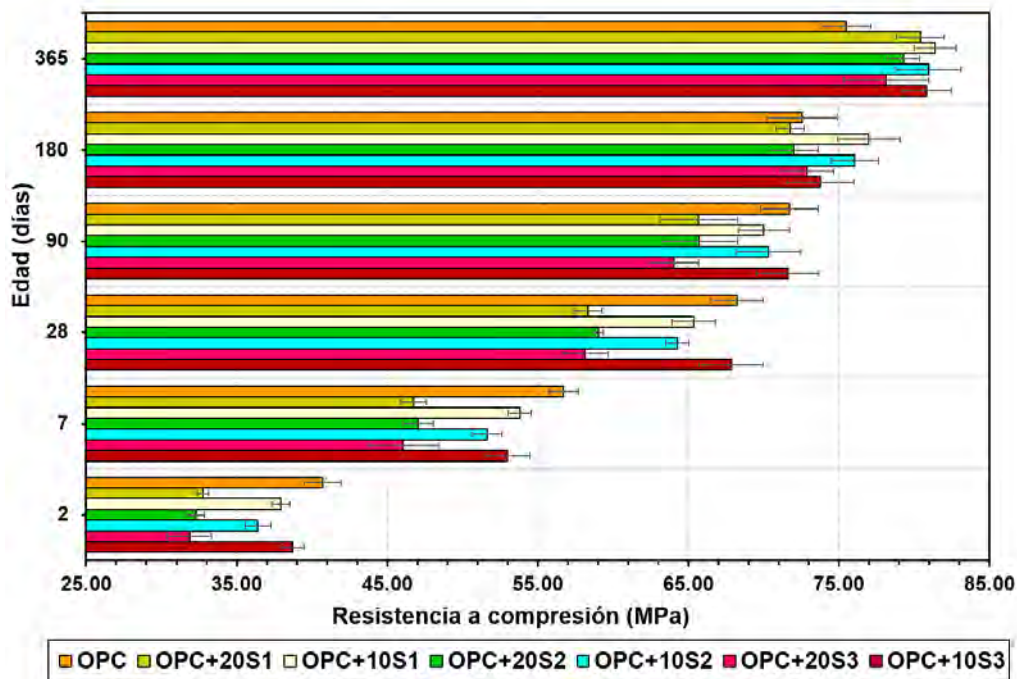


Figura 5.2. Evolución de la resistencia mecánica a compresión de los morteros

En la misma, se pone de manifiesto que a cortas edades (≤ 28 días) independientemente del tipo de residuo se produce un descenso de la resistencia a compresión, debido a que el efecto de dilución

provocado por un menor contenido de clínker prevalece frente a la actividad puzolánica de las nuevas adiciones. Adicionalmente esta disminución prestacional es mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución. Respecto a largas edades (≥ 90 d), se registra que a medida que aumenta la edad de curado, especialmente a partir de 180 días, los nuevos cementos muestran un comportamiento mejor o similar al cemento patrón. Este resultado está directamente relacionado con los cambios que provocan estas adiciones en la microestructura de los morteros, las cuales producen una modificación de la estructura porosa (refinamiento del sistema poroso) tal como se verá en el apartado 5.3.4.

Por otra parte, un análisis de la resistencia relativa a compresión (Figura 5.3), pone de relieve los siguientes aspectos: i) en las primeras edades, especialmente 2 días y 7 días, los cementos que incorporan un 10 wt% de S3 experimentan una menor pérdida relativa que los que tienen S1 y S2, debido especialmente a que la superficie específica de S3 es mayor que la de S1 y S2, siendo esta propiedad física la que juega un papel más relevante para este tipo de SCMs que no tienen una actividad puzolánica elevada a cortas edades; ii) a medida que aumenta la edad (28 días a 180 días) los cementos con un 10 wt% de adición muestran una resistencia relativa > 1 , mientras que los cementos con un 20 wt% muestran una resistencia relativa ≈ 1 ; y iii) al cabo de los 365 días todos los cementos con independencia del tipo y porcentaje de sustitución muestran una resistencia relativa mayor de 1. El hecho de no alcanzar una resistencia relativa mayor de 1 días hasta los 365 días para los cementos con un 20 wt% indica que la compensación de la pérdida prestacional debida a la sustitución del clínker por efecto de la reacción puzolánica de la adición se prolonga en el tiempo.

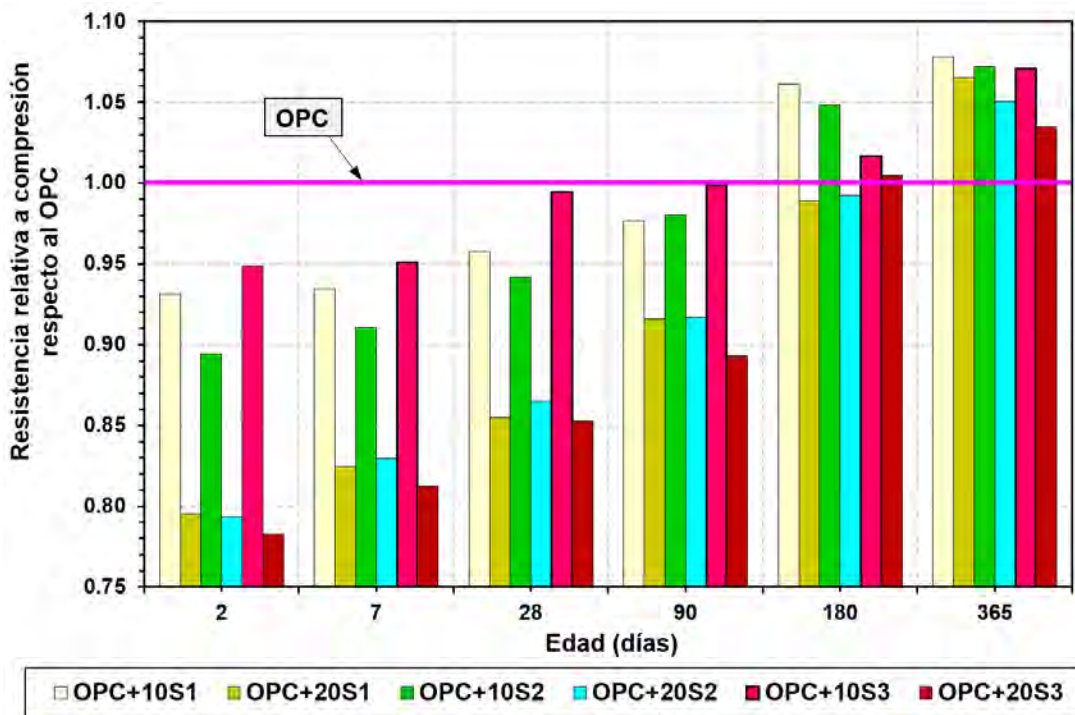


Figura 5.3. Evolución con el tiempo de la resistencia relativa a compresión

La evolución de la resistencia relativa se encuentra en consonancia con lo observado previamente por García y Sousa-Coutinho (Garcia and Sousa-Coutinho 2013) que incorporaban en un 5% y 10% BBA procedentes de residuos de madera y forestales. Estos autores registraban que la resistencia relativa de los nuevos morteros era mayor de 1 para tiempos de curado superiores a 90 días. Sin embargo, otros autores (Beltrán et al. 2016; Rosales et al. 2017; Sklivaniti et al. 2017) que incorporaban parcialmente (0% - 40%) BBA procedentes de la combustión de residuos de poda de olivos y otros residuos forestales registraban descensos de hasta un 30% y 45% de la resistencia a compresión para un 20% y 40% de sustitución, debido al efecto de su incorporación sobre la estructura porosa de los nuevos morteros.

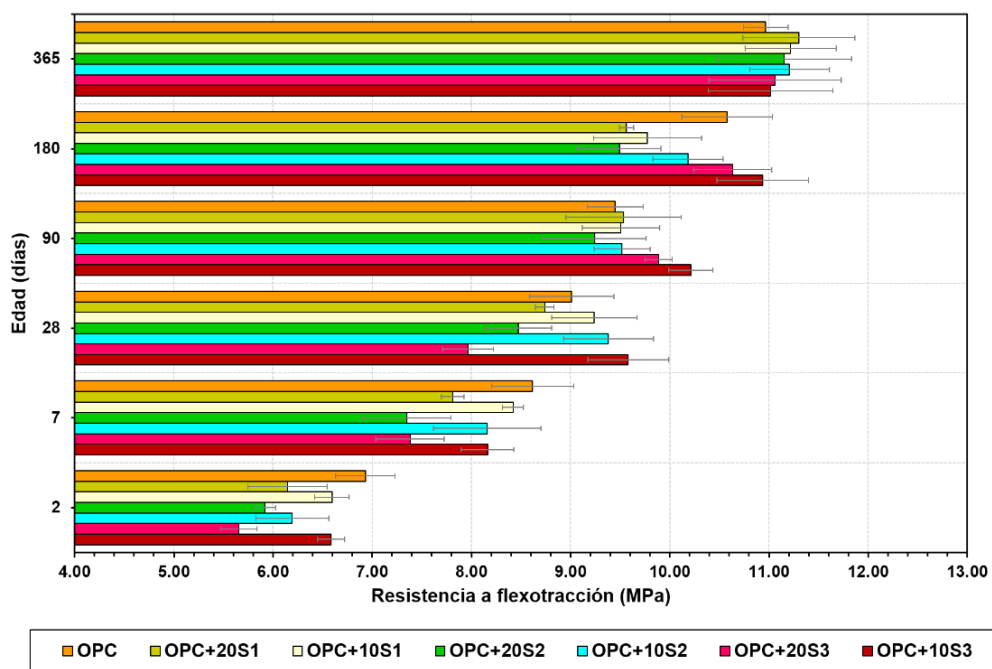


Figura 5.4. Evolución de la resistencia mecánica a flexotracción de los morteros

Respecto a la resistencia a flexotracción (Figura 5.4) de los morteros estudiados se observa una tendencia similar a la de la resistencia a compresión, observándose nuevamente que la resistencia a flexión de los nuevos morteros a los 365 días muestra un valor superior al registrando por el OPC, situándose este incremento entre un 0.5% – 3% en función del porcentaje y tipo de adición. Adicionalmente, destacar que el mayor incremento se encuentra asociado a la utilización de la adición S1, seguida por la S2 y finalmente por la S3 debido a la actividad puzolánica de las mismas.

Finalmente, la Tabla 5.4 pone de relieve que la incorporación de los residuos de biomasa como adición no modifica la tendencia logarítmica existente entre las prestaciones mecánicas (resistencia a compresión y flexión) de los morteros eco-eficientes y la edad de curado, presentando independientemente de la tipología de mortero, un coeficiente de correlación (R^2) mayor de 0.94. Esta

tendencia ha sido observada previamente por Medina et al. (Medina et al. 2017a) que incorporaban como adición lodos de la industria ornamental del granito.

Tabla 5.4. Correlación logarítmica entre las propiedades mecánicas y la edad de curado

Mortero	Propiedad mecánica					
	Resistencia a compresión			Resistencia a flexotracción		
	A	B	R ²	A	B	R ²
OPC	19.63	42.71	0.964	2.20	6.88	0.955
OPC+10S1	24.23	37.68	0.997	2.26	6.65	0.944
OPC+20S1	25.77	31.04	0.986	2.57	6.02	0.946
OPC+10S2	25.01	35.82	0.997	2.63	6.24	0.974
OPC+20S2	26.25	30.12	0.986	2.67	5.68	0.949
OPC+10S3	23.58	38.60	0.981	2.55	6.59	0.982
OPC+20S3	25.90	30.14	0.990	3.12	5.34	0.960

Nota. – $y = A \cdot \ln x + B$; donde: i) y : propiedad mecánica (MPa); ii) A y B : constantes de la ecuación; y iii) x : edad del mortero

5.3.3.2. Significancia de los factores con las prestaciones mecánicas

La Tabla 5.5 muestra los resultados del MANOVA sobre el efecto que tienen los factores (edad de curado, porcentaje del residuo y tipo de residuo) en la resistencia a compresión y flexotracción de todos los hormigones analizados, así como la interacción de los mismos. En esta tabla, puede observarse que para la resistencia a compresión todos los factores, excepto el tipo de residuo (sin residuo – S0, S1, S2 o S3), así como sus interacciones tienen un efecto significativo (p-valor < 0.05) sobre esta prestación mecánica. Respecto a la resistencia a flexotracción, el resultado es igual a excepción que la interacción entre todos los factores (Edad * PW * Residuo) no tiene efecto significativo sobre la variable dependiente (p-valor > 0.05).

Tabla 5.5. Resultados MANOVA de las prestaciones mecánicas

Origen	Resistencia a compresión			Resistencia a flexotracción		
	Suma de cuadrados tipo III	p-valor	CF (%)	Suma de cuadrados tipo III	p-valor	CF (%)
Modelo corregido	41845.16 ^{a)}	0.00	-	551,59 ^{b)}	0.00	-
Intersección	741415.71	0.00	-	15741.65	0.00	-
Edad	39756.73	0.00	95.42	453.14	0.00	90.25

Note. – CF: factor de contribución; ^{a)} R²= 0.991 (R² corregido= 0.989); ^{b)} R²= 0.968 (R² corregido = 0.960)

Tabla 5.5. (Continuación tabla página anterior)

Origen	Resistencia a compresión			Resistencia a flexotracción		
	Suma de cuadrados tipo III	p-valor	CF (%)	Suma de cuadrados tipo III	p-valor	CF (%)
Porcentaje de residuo (PW)	1157.18	0.00	2.78	10.02	0.00	2.00
Residuo	15.01	0.06	0.04	1.33	0.05	0.27
Edad * PW	159.46	0.00	0.38	5.45	0.00	1.09
Edad * Residuo	52.27	0.03	0.13	10.68	0.00	2.13
PW * Residuo	19.09	0.03	0.05	0.92	0.02	0.18
Edad * PW * Residuo	69.61	0.00	0.17	2.02	0.06	0.40
Error	434.22	-	-	18.52	-	-
Total corregida	41663.57	-	-	502.09	-	-

Note. – CF: factor de contribución; ^{a)} $R^2 = 0.991$ (R^2 corregido = 0.989); ^{b)} $R^2 = 0.968$ (R^2 corregido = 0.960)

Respecto al modelo estadístico propuesto para las prestaciones mecánicas, indicar que explica un 99% y 97% de la variabilidad observada en la resistencia a compresión y flexotracción respectivamente. En este sentido, en la Tabla 5.5 se muestra que independientemente de la variable dependiente el factor edad y porcentaje de residuo tiene un efecto similar en ambas variables, con una tasa de participación del 90% y 2% respectivamente. Asimismo, en el caso de la resistencia a flexión la interacción de los factores “Edad * PW” y “Edad * Residuo” explican un 1% y 2% de la variabilidad observada. El resto de factores para ambas variables participan de forma marginal.

Respecto a los modelos estadísticos obtenidos por familias de morteros (OPC+XY, OPC+XY y OPC+XY; donde X es el porcentaje de sustitución e Y el tipo de residuo) ponen nuevamente de manifiesto que los factores (tiempo de curado y porcentaje de sustitución) y su interacción tienen un efecto significativo (p-valor < 0.05) sobre las variables dependientes analizadas (resistencia a compresión y flexotracción). Estos modelos permiten explicar nuevamente el 96% de la variabilidad observada, no viéndose diferencias en la contribución de factores (véase Figura 5.5) [edad (> 93%) > porcentaje (> 2.5%) > Edad* PW (> 2.4%)] en las prestaciones entre los morteros con diferente tipología de residuo (S1, S2 y S3). Este hecho pone nuevamente de relieve que el tipo de residuo no tiene un efecto significativo.

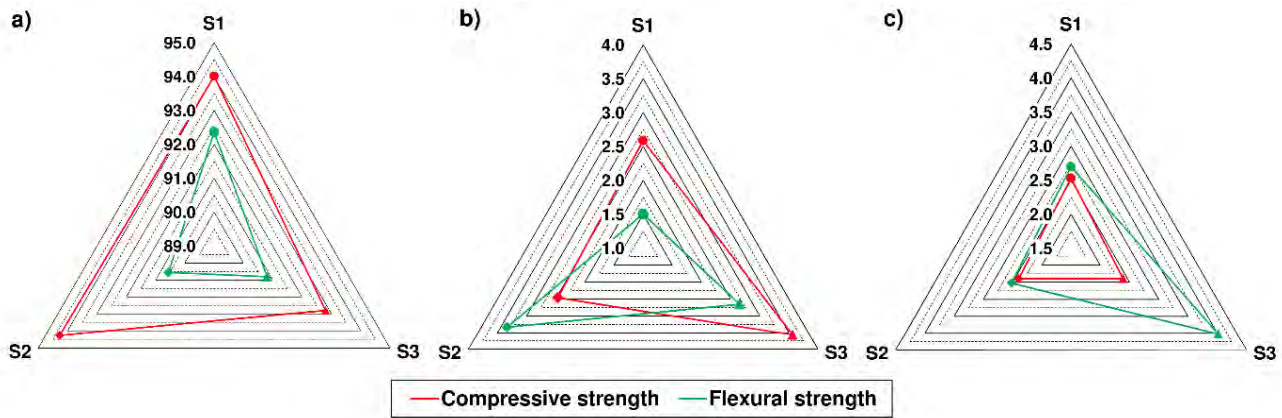


Figura 5.5. Tasa de participación en las variables dependientes de los morteros con diferente residuo del: a) factor edad de curado; b) factor porcentaje de residuo; y c) interacción factor edad * porcentaje de residuo (PW) (Medina et al. 2019)

Finalmente, la Tabla 5.6 y Tabla 5.7 muestran los grupos resultantes de las pruebas de rango múltiple HSD realizadas para la resistencia a compresión y flexotracción de las familias de morteros (OPC+X y OPC+Y), donde X representa el factor porcentaje (valores de 0, 10 y 20) e Y el factor tipo de residuo (sin residuo – S0, S1, S2 y S3). En la misma, también se indica aquella familia de morteros que presenta un valor medio mayor para cada factor estudiado (porcentaje o tipo de residuo). Del análisis de esta tabla se pueden extraer tanto para compresión como flexotracción las siguientes conclusiones: i) respecto al factor porcentaje se registra que a primeras edades (≤ 28 días) existen tres grupos y para edades mayores, en función de la propiedad analizada, se encuentra un grupo para flexotracción y dos grupos para compresión. Asimismo, se encuentra que a 365 días el valor medio de resistencia a compresión de los morteros con 10% es mayor que un 20% y éste a su vez mayor que 0% ($10 > 20 > 0\%$), situándose los dos primeros en el grupo 1 y el OPC con un 0% de residuo en el grupo 2; ii) en cuanto al tipo de residuo se pone de manifiesto que a los 365 días la utilización de un residuo u otro (S0, S1, S2 y S3) no provoca diferencia significativa en los valores medios de las prestaciones mecánicas. En el caso de la resistencia a compresión se pone de relieve que los valores medios de resistencia de los morteros con los residuos de biomasa difieren significativamente (p -valor < 0.05) con los morteros sin residuo – S0. Estos resultados se encuentran en consonancia con la actividad puzolánica mostrada por estos residuos.

Tabla 5.6. Grupos resultantes de las pruebas HSD en función de la edad y factores (porcentaje y tipo de residuo) sobre la resistencia a compresión

Resistencia a compresión								
Valor medio	Factor	Grupo	Edad de curado (días)					
			2	7	28	90	180	365
↑ +	Porcentaje (%)	1	0	0	0	0 > 10	10	10 > 20
		2	10	10	10	20	0 > 20	0
		3	20	20	20	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0	S0	S1 > S2 > S3 > S0	S1 > S2 > S3
		2	S1 > S3 > S2	S1 > S3 > S2	S3 > S2 > S1	S2 > S1 > S3	-	S0
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0	S0	S1 > S2 > S3 > S0	S1 > S2 > S3
		2	S1 > S3 > S2	S1 > S3 > S2	S3 > S2 > S1	S2 > S1 > S3	-	S0
↑ +	Porcentaje (%)	1	0	0	0	0 > 10	10	10 > 20
		2	10	10	10	20	0 > 20	0
		3	20	20	20	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0	S0	S1 > S2 > S3 > S0	S1 > S2 > S3
		2	S1 > S3 > S2	S1 > S3 > S2	S3 > S2 > S1	S2 > S1 > S3	-	S0
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
↑ +	Porcentaje (%)	1	0	0	0	0 > 10 > 20	0	10 > 20 > 0
		2	10	10	10	-	10 > 20	-
		3	20	20	20	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
		3	S3 > S2	S3 > S2	-	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
↑ +	Porcentaje (%)	1	0	0	0	0 > 10 > 20	0	10 > 20 > 0
		2	10	10	10	-	10 > 20	-
		3	20	20	20	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
		3	S3 > S2	S3 > S2	-	-	-	-

Tabla 5.7. Grupos resultantes de las pruebas HSD en función de la edad y factores (porcentaje y tipo de residuo) sobre la resistencia a flexotracción

Resistencia a flexotracción								
Valor medio	Factor	Grupo	Edad de curado (días)					
			2	7	28	90	180	365
↑ +	Porcentaje (%)	1	0	0	0	0 > 10 > 20	0	10 > 20 > 0
		2	10	10	10	-	10 > 20	-
		3	20	20	20	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
		3	S3 > S2	S3 > S2	-	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
↑ +	Porcentaje (%)	1	0	0	0	0 > 10 > 20	0	10 > 20 > 0
		2	10	10	10	-	10 > 20	-
		3	20	20	20	-	-	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
↑ +	Tipo de residuo	1	S0	S0	S0 > S2	S2 > S1 > S0	S1 > S0	S1 > S2 > S3 > S0
		2	S1	S1	S1 > S3	S1 > S0 > S3	S2 > S3	-
		3	S3 > S2	S3 > S2	-	-	-	-

5.3.3.3. Índice de actividad resistente (SAI)

La Figura 5.6–(a) muestra el índice resistente a los 28 días de las mezclas de cemento con un 20 wt% de adición resultante de la aplicación de la Ecuación 3-8 (véase apartado 3.4.1). En la misma, se observa que la sustitución de cemento por los tres residuos de biomasa causa un descenso en la resistencia relativa respecto al patrón, sin embargo todos los cementos estudiados presentan valores de SAI superiores al 75%, valor exigido por la norma ASTM C618-19 (ASTM International 2019) a los 28 días para cementos que incorporan un 20 wt% de cenizas volantes y puzolanas naturales.

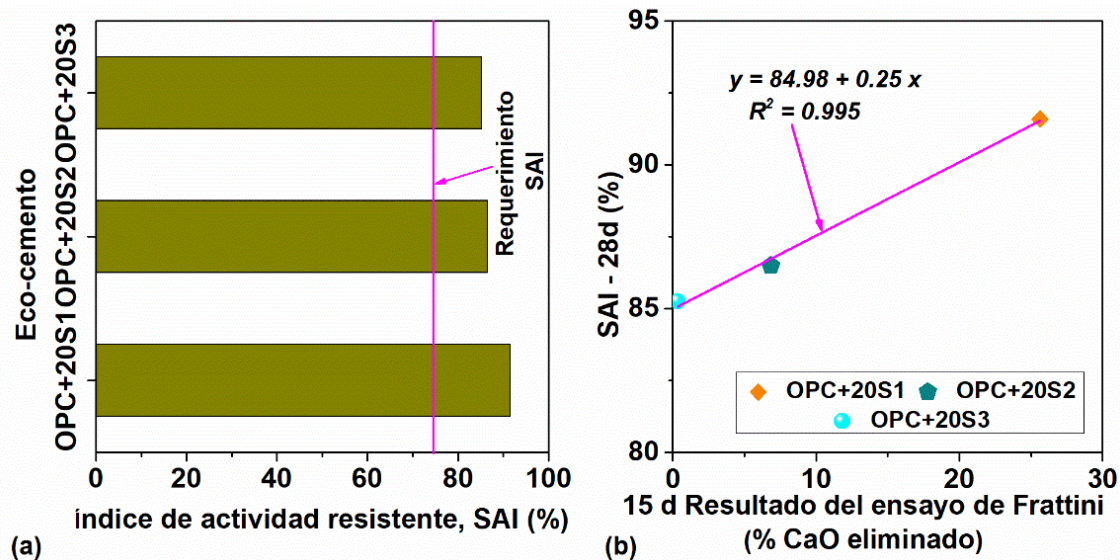


Figura 5.6. (a) Índice de actividad resistente para los nuevos cementos a 28 días; y **(b)** Correlación entre índice de actividad resistente a 28 días y el porcentaje de CaO eliminado a 15 días del ensayo de Frattini

Estos resultados se encuentran en consonancia con los observados previamente por Sarabér (Sarabèr 2014) y Jidrada (Jidrada et al. 2016) que obtuvieron unos índices de actividad a los 28 días superiores e iguales a 77% para los cementos que incorporaban parcialmente cenizas de la combustión de biomasa agrícola, residuos cárnicos y harina cárnica y combinación de cenizas de carbono y ceniza de biomasa, respectivamente.

Finalmente, la Figura 5.6–(b) pone de manifiesto la buena correlación lineal ($R^2=0.96$) existente entre los resultados del ensayo de Frattini a los 15 días y el índice de actividad resistente a los 28 días, tal y como observó previamente Mohammed et al. (Mohammed 2017). Esta correlación se debe principalmente a que una elevada reducción de portlandita (ensayo de Frattini) va acompañada de un incremento de la resistencia (ensayo del SAI) por la formación adicional de geles C-S-H.

5.3.4. Porosidad total y distribución del diámetro de poro de los cementos binarios eco-respetuosos con el medio ambiente

La Tabla 5.8 recoge los valores de porosidad total y tamaño medio de poro ($4V/A$) de los morteros analizados a los 7, 90 y 365 días de curado, observándose que ambas propiedades van disminuyendo con el tiempo, independientemente del mortero analizado. Respecto a la porosidad total, se registra que los morteros que incorporan estos residuos en pequeño porcentaje (10 wt%) muestran un valor similar, mientras que la incorporación en un 20 wt% presenta un ligero incremento, siendo este inferior a un 13%, valor inferior al porcentaje de sustitución.

Tabla 5.8. Porosidad total y diámetro medio de poro de los morteros a 7, 90 y 365 días

Mortero	Porosidad total (vol.%)			Diámetro medio de poro (μm)		
	7 días	90 días	365 días	7 días	90 días	365 días
OPC	12.60	10.36	10.20	0.087	0.072	0.065
OPC+10S1	12.67 (+0.57)	10.69 (+3.15)	10.22 (+0.16)	0.084 (-3.79)	0.070 (-1.96)	0.059 (-9.40)
OPC+20S1	14.40 (+14.27)	11.77 (+13.62)	11.47 (+12.39)	0.078 (-10.10)	0.064 (-10.75)	0.050 (-22.34)
OPC+10S2	13.07 (+3.74)	11.49 (+10.90)	10.44 (+2.30)	0.095 (+9.30)	0.066 (-7.54)	0.044 (-32.20)
OPC+20S2	13.58 (+7.80)	12.49 (+20.58)	11.57 (+13.35)	0.080 (-8.61)	0.064 (-11.31)	0.036 (-44.22)
OPC+10S3	13.88 (+10.18)	11.27 (+8.75)	10.32 (+1.16)	0.086 (-0.92)	0.071 (-1.12)	0.053 (-18.95)
OPC+20S3	13.25 (+5.12)	11.79 (+13.74)	11.33 (+11.04)	0.087 (-0.57)	0.062 (-13.55)	0.037 (-43.76)
<i>Nota.</i> – Los valores entre paréntesis corresponden a la variación respecto al OPC en porcentaje						

Respecto al tamaño de medio de poro se observa claramente un refinamiento del sistema poroso con la edad y porcentaje de sustitución, mostrando un descenso en el tamaño medio de poro entre 9 - 32 % y 22 - 44 % para porcentajes de incorporación del 10 wt% y 20 wt% respectivamente al cabo de 365 días. Este refinamiento fue superior al observado previamente por Moretti et al. (Moretti et al. 2018) que registraba un descenso del 9 % para un 20 % de sustitución de cementos por residuos agroindustriales (ceniza de bagazo de caña de azúcar).

La Figura 5.7 y la Figura 5.8 muestran la correlación lineal existente entre el volumen de macroporos y el tamaño medio de poros con la resistencia a compresión, respectivamente. En este sentido indicar que en el caso de la resistencia a flexión se ha observado esta misma tendencia.

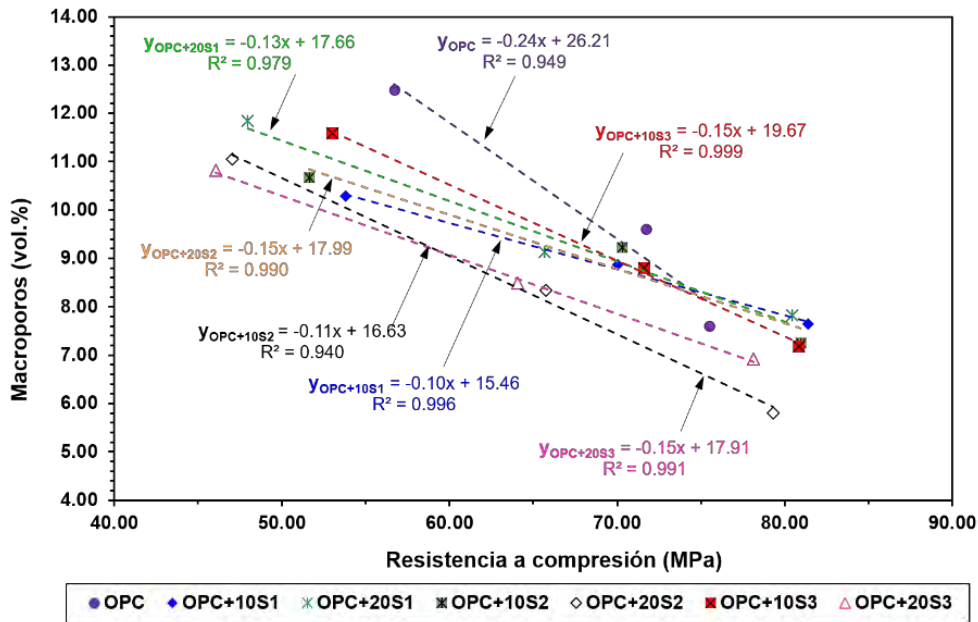


Figura 5.7. Correlación entre macroporos y resistencia a compresión (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019))

Respecto a la Figura 5.7 se observa que para un mortero dado, a medida que disminuye el volumen de macroporos ($> 0.05 \mu\text{m}$) se produce un incremento lineal ($R^2 \geq 0.94$) de la resistencia a compresión, poniendo de relieve que esta fracción porosa juega un papel importante en las prestaciones mecánicas, tal y como indicaron previamente algunos autores (Aligizaki 2006; Kumar Metha and Monteiro 2006). Asimismo, en esta figura se aprecia que los morteros que incorporan la adición presentan un volumen de macroporos similar e inferior al mortero convencional (OPC).

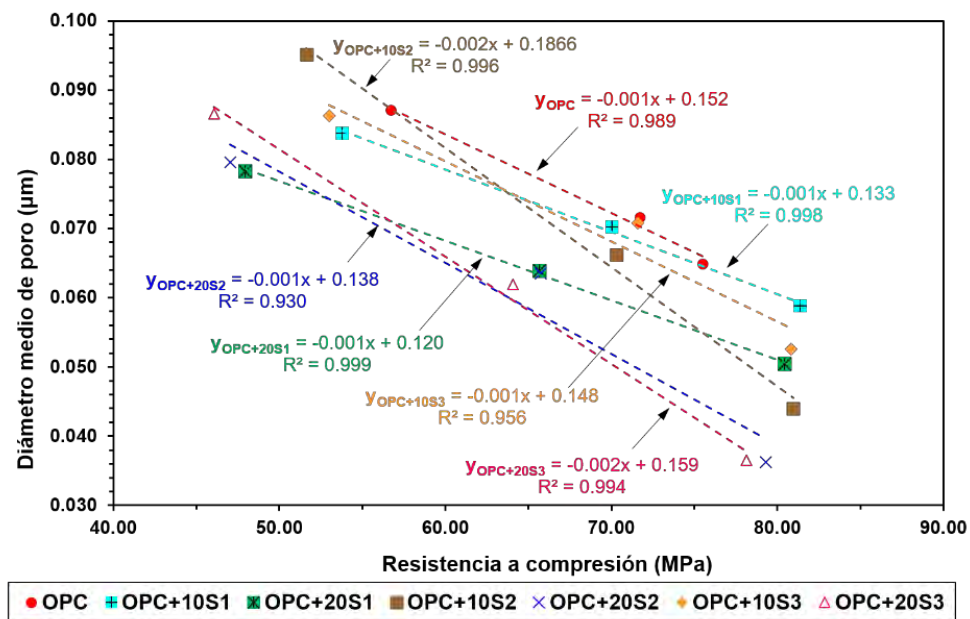


Figura 5.8. Correlación entre el diámetro medio de poro y la resistencia a compresión (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019))

En cuanto a la Figura 5.8, se observa que el refinamiento del sistema poroso se traduce en un aumento lineal ($R^2 \geq 0.93$) de la resistencia a compresión (*ver apartado 5.3.3.1*), poniéndose de manifiesto lo indicado previamente por Neville (Neville 2008) que establecía que en los materiales de base cemento además de evaluar la porosidad total se debe de analizar paralelamente la distribución de tamaño de poro, ya que un refinamiento del sistema poroso provoca un aumento de las prestaciones mecánicas (véase Figura 5.2 y Figura 5.4).

Por último, en la Figura 5.9 se muestran las curvas de distribución de tamaño de poro correspondientes a los morteros curados a 365 días. En la misma, se observa visualmente que los morteros que incorporan parcialmente la nueva adición (S1, S2 o S3) muestran un mayor volumen de mesoporos ($0.05 < \Phi < 0.007 \mu\text{m}$) que el mortero convencional (OPC), situándose este incremento entre 1.10 - 1.81 veces y 1.55 - 1.93 veces para los morteros que incorporan un 10 wt% ($S2 > S3 > S1$) y 20 wt% ($S2 > S3 > S1$) respectivamente. Asimismo, en esta figura se aprecia muy claramente como la incorporación de estas adiciones provoca un incremento de los poros capilares pequeños ($0.01 < \Phi < 0.007 \mu\text{m}$). Nuevamente, este comportamiento observado se encuentra intrínsecamente relacionado con la actividad puzolánica de estos residuos que contribuyen a la formación de gel C-S-H que rellena los poros a largas edades (Hewlett 1998).

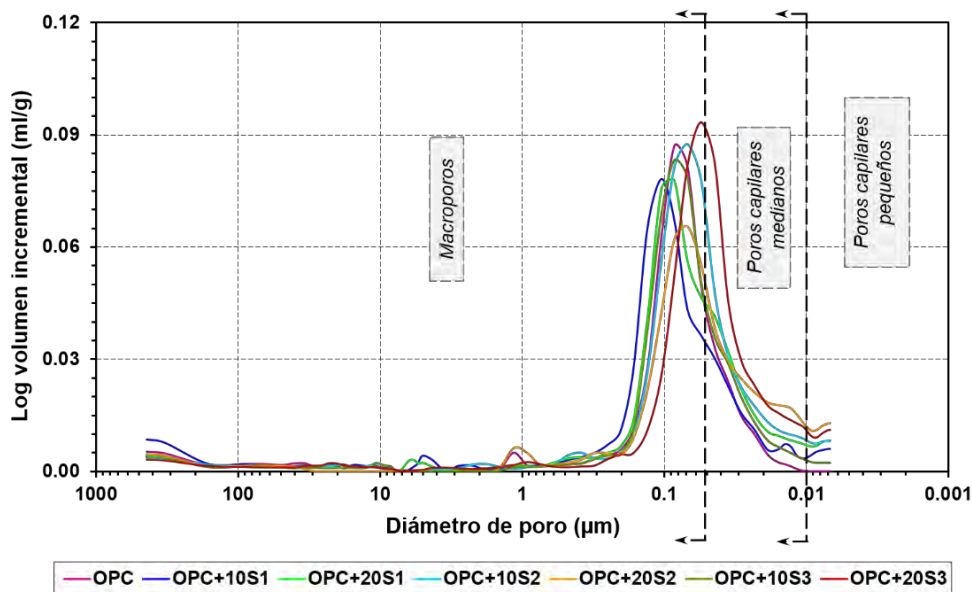


Figura 5.9. Distribución de tamaño de poro de los morteros a 365 días (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019))

5.3.5. Microestructura

La Figura 5.10 muestra la microestructura del mortero OPC y del OPC+20 wt% de adición (S2) a los 2 días y 365 días de curado. En la misma, se observa que independientemente de la edad analizada, la incorporación parcial del residuo no influye negativamente en la homogeneidad de la matriz, presentando en la misma los productos de hidratación habituales de un cemento (gel C-S-H, placas de

portlandita y agujas o varillas de etringita) así como la presencia de arena. Adicionalmente, en el caso de los nuevos morteros se observa la presencia de restos de adición a cortas edades (2 días) que van desapareciendo con el tiempo de hidratación debido a la actividad puzolánica que presenta estos SCMs. Este mecanismo de reacción es bien conocido, consistiendo en la ruptura de los enlaces de unión Si-O y Al-O de la ceniza de cenicero (S1, S2 o S3) debido al ataque de los iones hidróxido (OH⁻) y a la reacción de los aniones de silicio y aluminio con los cationes Ca²⁺, dando lugar a geles C-S-H que se desarrollan sobre la superficie del residuo (SCMs – ver Figura 5.11) (Hewlett 1998).

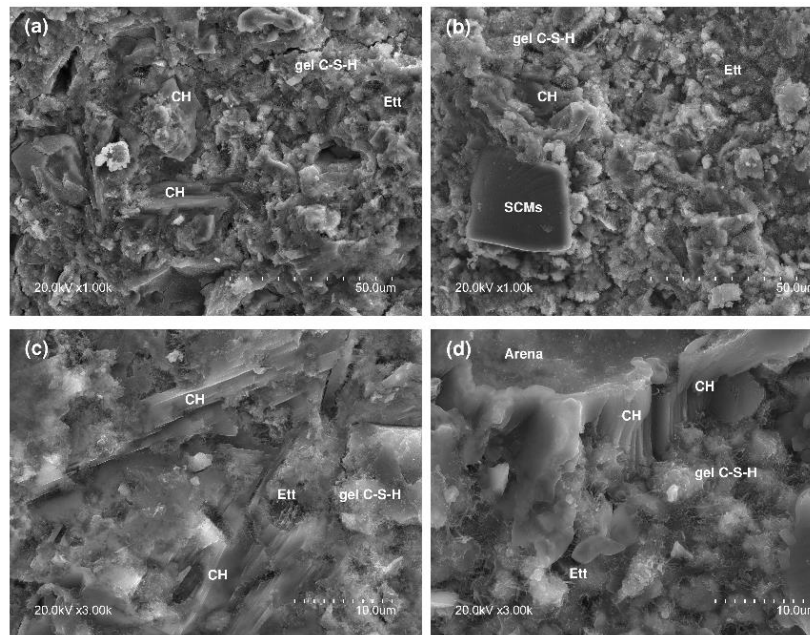


Figura 5.10. Morfología por SEM de los morteros: **(a)** OPC a 2 días (x 1000); **(b)** OPC+20SCMs a 2 días (x 1000); **(c)** OPC a 365 días (x 4000); y **(d)** OPC+20SCMs a 365 días (x 4000) (*Nota. – CH: portlandita; C-S-H gel: silicato cálcico hidratado (gel C-S-H); Ett: etringita; SCMs: materiales suplementarios cementantes*) (Medina et al. 2019)

La Figura 5.11 muestra la morfología de los silicatos cálcicos hidratados (geles C-S-H) en los morteros curados a 2 días y 365 días, observándose una densificación de la matriz, que se caracteriza por ser compacta, continua y resistente a larga edad. En la misma, se observa que los geles C-S-H presentan como común denominador una estructura fibrosa, correspondiente según la clasificación morfológica propuesta por Diamond (Diamond 1976) a geles tipo I. Asimismo, esta morfología ha sido previamente registrada por Zhang et al. (Zhang et al. 2018) que indicaba que esta tipología era típica junto con otras (tipo II, III o IV) en la hidratación de pastas de cemento o de C₃S, dándose esta morfología preferentemente cuando estos materiales son curados a elevada humedad.

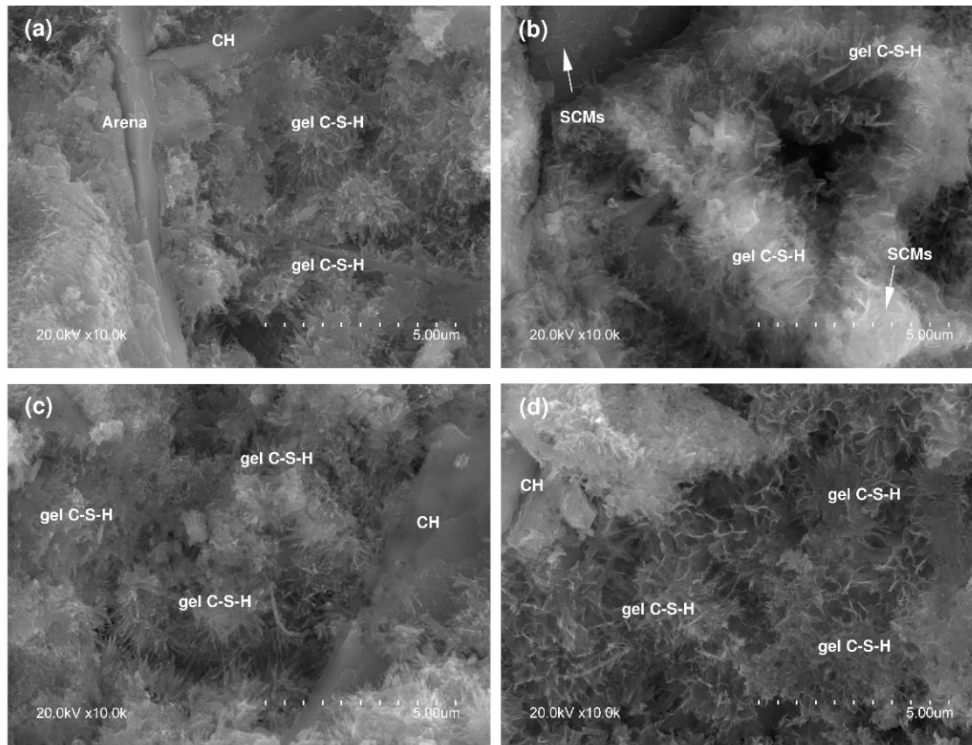


Figura 5.11. Morfología por SEM del gel C-S-H (x10000): **(a)** OPC a 2 días; **(b)** OPC+20SCMs a 2 días; **(c)** OPC a 365 días; y **(d)** OPC+20SCMs a 365 días (Medina et al. 2019)

La relación calcio-silicio (C/S) de los geles C-S-H fue de 2.04 ± 0.10 y 1.61 ± 0.10 para el mortero de referencia (OPC) y los morteros con cenizas de cenicero de biomasa (S1, S2 y S3), respectivamente. Se puede observar que estos nuevos morteros con BBA presentan relaciones C/S dentro del rango habitual (1.2 – 2.3) establecido para geles C-S-H en cementos comerciales (Hewlett 1998; Richardson 1999). La menor relación C/S de estos morteros con BBA respecto al de OPC se encuentra en consonancia con el rango de valores ($C/S = 0.98 - 1.88$) observado por Wang et al. (Wang et al. 2012b) para pastas con ceniza volante.

Adicionalmente, indicar que los geles C-S-H de los nuevos cementos incorporan potasio en su estructura, pudiendo asumir que este K^+ entra en la intercapa o sobre la superficie del gel para compensar las cargas negativas (Bach et al. 2013). Respecto a la relación K/Ca y K/Si se obtiene un valor de 0.04 y 0.03, respectivamente, valores que se encuentran por encima del valor de 0.01 (Taylor 1997) para los cementos sin adición y próximo ($K/Si \approx 0.02$) (Lothenbach and Nonat 2015) al observado para geles sintéticos con una relación C/S de 1.6 en los que se estudia la incorporación de los álcalis (L'Hôpital et al. 2016). Esta incorporación, tal y como observaron otros autores previamente (Hewlett 1998; Hong and Glasser 2002; Lothenbach and Nonat 2015), se ve facilitada a medida que la relación C/S disminuye y cuando existe una menor cantidad de $Ca(OH)_2$, escenario que tiene lugar en presencia de adiciones.

La Figura 5.12 permite observar los depósitos de portlandita, cuya morfología se caracteriza por presentar una forma cristalina alargada y hexagonal con sus bordes bien definidos, resultado de la

hidratación de los silicatos cálcicos (alita y belita), presentando un tamaño inferior a $10\ \mu\text{m}$ de ancho, valor registrado previamente por Neville (Neville 2008) y Metha y Monteiro (Kumar Metha and Monteiro 2006).

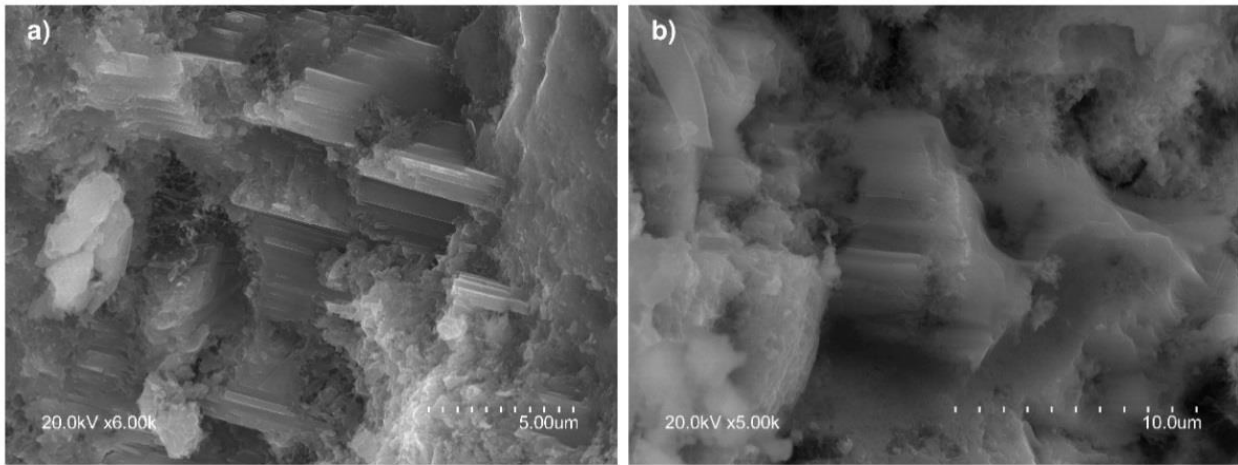


Figura 5.12. Depósitos de portlandita: **(a)** OPC a 365 días (x 6000); y **(b)** OPC+20SCMs a 365 días (x 5000) (Medina et al. 2019)

La Figura 5.13 muestra depósitos de etringita en forma de agujas aciculares (Medina et al. 2012), observándose que estas agujas eran más largas y delgadas en los morteros con la adición (Figura 5.13-(b)) que en los morteros de referencia (Figura 5.13-(a)), tal y como observó Hewlett (Hewlett 1998) en cementos con puzolanas.

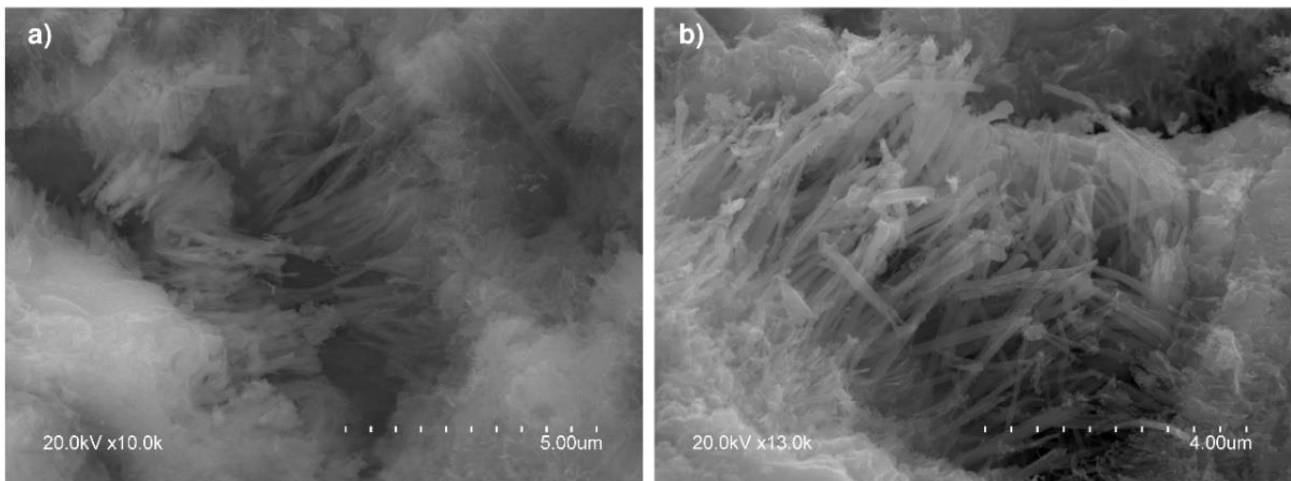


Figura 5.13. Agujas de etringita: **(a)** OPC a 365 días (x 10000); y **(b)** OPC+20SCMs a 365 días (x 13000) (Medina et al. 2019)

Finalmente, indicar que este producto de hidratación se registró en todos los morteros de manera puntual y en pequeñas cantidades, localizándose prioritariamente en el interior de los poros, que junto a las fisuras son los lugares en los que habitualmente se forma, como consecuencia de las condiciones

específicas de presión y existencia de distintos iones y especialmente $Al(OH)_4^-$ que requieren para su formación (Taylor et al. 2001).

5.3.6. Eco-eficiencia de los materiales

La Tabla 5.9 muestra los valores utilizados para calcular la energía consumida por tonelada de mezcla. Por un lado, los valores correspondientes al proceso de fabricación del cemento son conocidos (Arribas et al. 2018; Hamidi et al. 2013), y por otro lado no se dispone de valores de referencia para las BBA se ha realizado una estimación en base a la energía de molienda de otros materiales, tales como: i) la fracción cerámica de los residuos de la construcción (CW), los cuales presentan un valor de 36 kW·h/t, según Asensio (Asensio 2015); y ii) la andesita que requiera una energía de 75 kW·h/t, según Hamidi et al. (Hamidi et al. 2013). Teniendo en cuenta que las BBA son menos duras que estos materiales, se consideró una energía de molienda próxima a los CW como escenario más desfavorable.

Tabla 5.9. Valores usados para el cálculo de la energía consumida

Proceso	Energía consumida (ref.)	
	Cemento	BBA (S1, S2 y S3)
Proceso de manufactura	$E_{cemento}^{proceso} = 1039 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ (Arribas et al. 2018)	$E_{BBA}^{proceso} = 0 \text{ kW} \cdot \text{h/t} *$
Molienda	$E_{cemento}^{molienda} = 50 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ (Hamidi et al. 2013)	$E_{BBA}^{molienda} = 30 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$
Nota. - *Las BBA no son sometidas a un proceso de activación térmica		

En la Figura 5.14 se muestra el consumo de energía empleado/ resistencia compresión respecto al porcentaje de sustitución. En la misma, se pone de manifiesto que desde un punto de vista “comportamiento energético” los cementos que incorporan BBA muestran un mejor comportamiento que el OPC, siendo necesario un menor consumo energético para un cemento de una misma resistencia mecánica. Este descenso aumenta de forma generalizada con el porcentaje de sustitución y la edad de curado, siendo el valor mínimo de dicho descenso a 28 días y 365 días igual a 4 % y 15 % respecto al OPC, respectivamente.

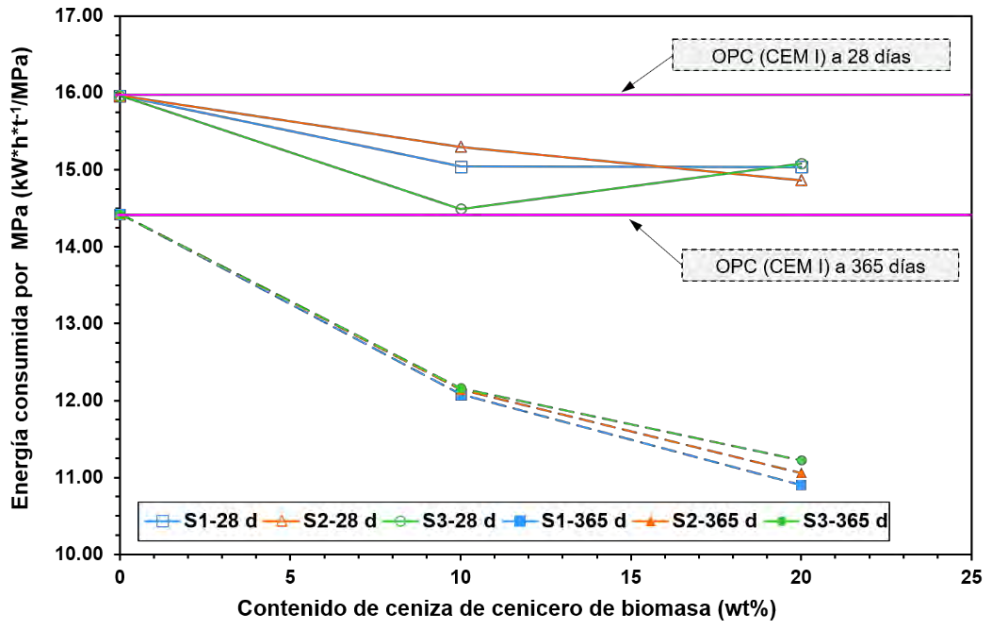


Figura 5.14. Comportamiento energético de los morteros a 28 días de curado y 365 días de curado (Basada y modificada de Medina et al. (Medina et al. 2019))

5.4. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas del presente trabajo de investigación son:

- Los nuevos cementos que incorporan parcialmente un 10 wt% y 20 wt% en peso de adición (S1, S2 y S3), cumplen los requisitos químicos (cloruros y sulfatos) exigidos por la norma UNE EN 197-1.
- Los resultados obtenidos por el ensayo de puzolanicidad permiten establecer que los nuevos cementos que incorporan un 20 wt% de cenizas de cenicero de biomasa (independientemente del tipo) pueden ser catalogados como cementos puzolánicos tipo CEM IV/A (11-35%).
- La adición de un 10 wt% y 20 wt% del residuo de biomasa (S1, S2 y S3) en las pastas de cemento provoca un retraso en el tiempo inicial de fraguado, siendo este como máximo 1.5 y 1.9 veces superior a las pastas con el OPC, respectivamente. Estos nuevos cementos no influyen negativamente en la trabajabilidad de los mismos, cumpliendo con el requisito exigido por la normativa UNE EN 197-1, para el tiempo mínimo inicial de fraguado (≥ 60 min). Los nuevos cementos eco-eficientes cumplen con los requisitos exigidos de estabilidad de volumen en la norma UNE EN 197-1.
- Las prestaciones mecánicas de los morteros con cenizas de cenicero de biomasa disminuyen con el porcentaje de sustitución, especialmente a cortas edades, viéndose reducidas estas diferencias con el tiempo de curado debido a la actividad puzolánica que manifiestan estas adiciones. Estos morteros al cabo de 365 días muestran unas resistencias mecánicas superiores al mortero OPC, siendo este incremento para un 10 wt% y 20 wt% de adición (S1, S2 y S3) mayor de un 6.5 % y 3.5 % respecto al OPC respectivamente.

- Los morteros diseñados, independientemente del tipo de residuo y porcentaje de sustitución, cumplen con los requisitos mecánicos exigidos en la norma UNE EN 197-1 para cementos de clase resistente 42.5 MPa.
- El tipo de residuo (S1, S2 y S3) no tiene un efecto estadísticamente significativo ($p\text{-valor} \leq 0.05$) en el comportamiento mecánico de los nuevos cementos a largas edades. Adicionalmente, la variabilidad mostrada en las prestaciones es explicada mayoritariamente por el tiempo de curado ($> 90 \%$) y en una menor medida por el porcentaje de sustitución ($> 2 \%$) y la interacción tiempo curado y porcentaje ($> 2 \%$).
- El comportamiento puzolánico de los SCMs provoca que los morteros con adición curados a 365 días experimenten un pequeño incremento de la porosidad total, siendo este inferior al porcentaje de sustitución. Asimismo, existe un refinamiento de la estructura porosa mostrando un volumen de macroporos ($> 0.05 \mu\text{m}$) similar al OPC y un incremento de mesoporos ($0.05 < \Phi < 0.007 \mu\text{m}$) de un 5 % y 30 % para un 10 wt% y 20 wt% de sustitución respecto al OPC, respectivamente.
- La adición de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) no provoca cambios importantes en la morfología de los productos de hidratación (gel C-S-H, portlandita y etringita), aunque se debe de indicar que provoca una reducción de la relación C/S y una incorporación de K en los geles C-S-H, así como la formación de agujas de etringita más largas.
- Los nuevos cementos tienen un comportamiento energético mejor que el cemento OPC, requiriendo un menor consumo energético para alcanzar un cemento con una misma resistencia a compresión.

Finalmente indicar que, las cenizas de cenicero de biomasa obtenidas en el proceso de obtención de energía eléctrica a partir de biomasa podrían ser utilizadas en el diseño de nuevos cementos eco-eficientes con menor contenido de clínker para la fabricación de cementos tipo II/A y tipo IV/A, con los consiguientes beneficios económicos, sociales y medioambientales que ello conllevaría.

5.5. REFERENCIAS

A

Akkarapongtrakul, A., P. Julphunthong and T. Nochaiya. Setting time and microstructure of Portland cement-bottom ash–sugarcane bagasse ash pastes. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2017, 148(7), 1355-1362.

Aligizaki, K. K. Pore structure of cement-based materials. Testing, interpretation and requirements. Edited by A. BENTUR. New York: Taylor & Francis, 2006. p. 388. ISBN 0-419-22800-4.

Arribas, I., I. Vegas, V. García, R. Vigil De La Villa, S. Martínez-Ramírez and M. Frías. The deterioration and environmental impact of binary cements containing thermally activated coal mining waste due to calcium leaching. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 183, 887-897.

Asensio, E. Valorización de residuos de construcción y demolición como puzolanas alternativas para cementos eco-eficientes. Universidad Complutense de Madrid, 2015.

ASTM International. ASTM C618-19. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. In.: American Society for Testing and Materials, 2019.

B

Bach, T. T. H., E. Chabas, I. Pochard, C. Cau, J. Haas, F. Frizon and A. Nonat. Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na⁺/K⁺ selectivity. *Cement and Concrete Research*, 2013, 51, 14-21.

Beltrán, M. G., A. Barbudo, F. Agrela, J. R. Jiménez and J. de Brito. Mechanical performance of bedding mortars made with olive biomass bottom ash. *Construction and Building Materials*, 2016, 112, 699-707.

Berra, M., T. Mangialardi and A. E. Paolini. Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 2015, 76, 286-296.

C

Cabrera, M., F. Agrela, J. Ayuso, A. P. Galvin and J. Rosales. Feasible use of biomass bottom ash in the manufacture of cement treated recycled materials. *Materials and Structures*, 2016, 49(8), 3227-3238.

Cabrera, M., J. Rosales, J. Ayuso, J. Estaire and F. Agrela. Feasibility of using olive biomass bottom ash in the sub-bases of roads and rural paths. *Construction and Building Materials*, 2018, 181, 266-275.

Cheah, C. B. and M. Ramli. The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, 55(7), 669-685.

Cordeiro, G. C., R. D. Toledo Filho, L. S. M. Tavares and E. D. M. R. Fairbairn. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(2), 110-115.

Cuenca, J., J. Rodríguez, M. Martín-Morales, Z. Sánchez-Roldán and M. Zamorano. Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 2013, 40, 702-709.

D

De la Casa, J. A. And E. Castro. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials*, 2014, 61, 320-326.

Diamond, S. Cement paste microstructure: an overview at several levels. In *Proceedings of the 7th Congr. Hydraulic Cement pastes: Their structure and properties*, 1976, SLEFFIELD ed., 2-30.

E

Eliche-Quesada, D., M. A. Felipe-Sesé, A. J. Moreno-Molina, F. Franco and A. Infantes-Molina. Investigation of using bottom or fly pine-olive pruning ash to produce environmental friendly ceramic materials. *Applied Clay Science*, 2017, 135, 333-346.

European Commission. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste. In: *Official Journal of the European Union*, 2008.

European Union. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. In: *Official Journal of the European Union*, 2009.

F

Fernández-Pereira, C., J. A. De La Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva and Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 2011, 90(1), 220-232.

Flatt, R. J., N. Roussel and C. R. Cheeseman. Concrete: an eco material that needs to be improved. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(11), 2787-2798.

Frías, M., H. Savastano, E. Villar, M. I. Sánchez de Rojas and S. Santos. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(9), 1019-1023.

Frías, M., E. Villar and H. Savastano. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(4), 490-496.

G

Garcia, M. D. L. and J. Sousa-Coutinho. Strength and durability of cement with forest waste bottom ash. *Construction and Building Materials*, 2013, 41, 897-910.

Gartner, E. and H. Hirao. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78, 126-142.

Gonzalez-Kunz, R. N., P. Pineda, A. Bras and L. Morillas. Plant biomass ashes in cement-based building materials. Feasibility as eco-efficient structural mortars and grouts. *Sustainable Cities and Society*, 2017, 31, 151-172.

H

Hamidi, M., L. Kacimi, M. Cyr and P. Clastres Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in eco-efficient cement. *Construction and Building Materials*, 2013, 47, 1268-1277.

Hewlett, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Edited by P.C. HEWLETT. Edition ed. London, 1998. p. 1053. ISBN 0-340-56589-6.

Hong, S.-Y. and F. P. Glasser. Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(7), 1101-1111.

Horsakulthai, V., S. Phiuvanna and W. Kaenbud Investigation on the corrosion resistance of bagasse-rice husk-wood ash blended cement concrete by impressed voltage. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(1), 54-60.

J

Jidrada, P., G. Sua-Iam, B. Chatveera and N. Makul. Recycling of combined coal-biomass ash from electric power plant waste as a cementitious material: characteristics and improvement. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2016, 18(3), 527-540.

K

Khalil, N. M., E. M. Hassan, M. M. E. Shakdofa and M. Farahat Beneficiation of the huge waste quantities of barley and rice husks as well as coal fly ashes as additives for Portland cement. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5), 2998-3008.

Kumar Metha, P. and P. J. M. Monteiro. CONCRETE: Microstructure, Properties and Materials. Edtion ed. United States of America: McGraw-Hill, 2006. p. 659. ISBN 0-07-146289-9.

L

L'hôpital, E., B. Lothenbach, K. Scrivener and D. A. Kulik. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H). *Cement and Concrete Research*, 2016, 85, 122-136.

Lothenbach, B. and A. Nonat. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78, 57-70.

M

Magdziarz, A., A. K. Dalai and J. A. Koziński Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes. *Fuel*, 2016, 176, 135-145.

Medina, C., M. Frías and M. I. Sánchez de Rojas Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate. *Construction and Building Material*, 2012, 21, 112 - 118.

Medina, G., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. *Journal of Cleaner Production*, 2017a, 148, 467-476.

Medina, J. M., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Characterisation and valorisation of biomass waste as a possible addition in eco-cement design. *Materials and Structures*, 2017b, 50(5), 207.

Medina, J. M., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Design and properties of eco-friendly binary mortars containing ash from biomass-fuelled power plants. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 104, 103372.

Memon, S. A. and M. K. Khan. Ash blended cement composites: Eco-friendly and sustainable option for utilization of corncob ash. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 175, 442-455.

Ministerio de Industria. Plan de energías renovables PER 2011-2020 de España. In. Madrid (Spain), 2011.

Mohammed, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. *Construction and Building Materials*, 2017, 140, 10-19.

Moretti, J. P., A. Sales, V. A. Quarcioni, D. C. B. Silva, M.C.B. Oliveira, N. S. Pinto and L. W.S.L. Ramos. Pore size distribution of mortars produced with agroindustrial waste. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187, 473-484.

N

Nagrockienė, D. and A. Daugėla Investigation into the properties of concrete modified with biomass combustion fly ash. *Construction and Building Materials*, 2018, 174, 369-375.

Nakanishi, E. Y., M. Frías, S. Martínez-Ramírez, S. F. Santos, M. S. Rodrigues, O. Rodríguez and H. Savastano. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. *Construction and Building Materials*, 2014, 73(0), 391-398.

Neville, A. M. Properties of concrete. Edtion ed. Harlow (New York): Longman Scientific & Technical John Wiley & Sons, 2008. XIX, p. 844. ISBN 0-582-23070-5.

Nunes, L. J. R., J. C. O. Matias and J. P. S. Catalão. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53, 235-242.

O

Oss Hendrik, G. and C. Padovani Amy. Cement Manufacture and the Environment Part II: Environmental Challenges and Opportunities. *Journal of Industrial Ecology*, 2008, 7(1), 93-126.

R

Rajamma, R., R. J. Ball, L. S. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J.A. Labrincha and V.M. Ferreira. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2?3), 1049-1060.

Rajamma, R., L. Senff, M. J. Ribeiro, J. A. Labrincha, R.J. Ball, G.C. Allen and V.M. Ferreira. Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 77, 1-9.

Ramos, T., A. M. Matos And J. Sousa-Coutinho. Mortar with wood waste ash: Mechanical strength carbonation resistance and ASR expansion. *Construction and Building Materials*, 2013, 49, 343-351.

Richardson, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8), 1131-1147.

Rodier, L., K. Bilba, C. Onésippe and M. A. Arsène. Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes for use as partial replacement of cement. *Materials and Structures*, 2016, 50(1), 87.

Rosales, J., M. Cabrera, M. G. Beltrán, M. López and F. Agrela. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 154, 424-435.

S

Sarabèr, A. J. Co-combustion and its impact on fly ash quality; full-scale experiments. *Fuel Processing Technology*, 2014, 128, 68-82.

Sklivaniti, V., P. E. Tsakiridis, N. S. Katsiotis, D. Velissariou, N. Pistofidis, D. Papageorgiou and M. Beazi. Valorisation of woody biomass bottom ash in Portland cement: A characterization and hydration study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1), 205-213.

T

Taylor, H. F. W. Cement Chemistry. Edited by A. PRESS. Edtion ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997. ISBN 0-7277-2592-0.

Taylor, H. F. W., C. Famy And K. L. Scrivener. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(5), 683-693.

U

UNE. UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. In. Madrid: Asociación Española de Normalización, 2011.

V

Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen and C. G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, 89(5), 913-933.

Villar-Cociña, E., E. V. Morales, S. F. Santos, H. Savastano and M. Frías. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(1), 68-73.

W

Wang, G., L. Shen and C. Sheng. Characterization of Biomass Ashes from Power Plants Firing Agricultural Residues. *Energy & Fuels*, 2012a, 26(1), 102-111.

Wang, Q., J. Feng and P. Yan. The microstructure of 4-year-old hardened cement-fly ash paste. *Construction and Building Materials*, 2012b, 29, 114-119.

Wang, Y., Y. Shao, M. D. Matovic and J. K. Whalen Recycling of switchgrass combustion ash in cement: Characteristics and pozzolanic activity with chemical accelerators. *Construction and Building Materials*, 2014, 73, 472-478.

Wyrzykowski, M., S. Ghourchian, S. Sinthupinyo, N. Chitvoranund, T. Chintana and P. Lura. Internal curing of high performance mortars with bottom ash. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 71, 1-9.

Z

Zhang, Z., G. W. Scherer and A. Bauer Morphology of cementitious material during early hydration. *Cement and Concrete Research*, 2018, 107, 85-100.

Capítulo



6

PROPIEDADES DURABLES DE LOS NUEVOS CEMENTOS BASADOS EN EL RECICLADO DE CENIZAS DE CENICERO PROCEDENTES DE LAS PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

*Versión previa a las correcciones del artículo publicado en
Construction and Building Materials 225 (2019) 429-440*

J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.176>

6. PROPIEDADES DURABLES DE LOS NUEVOS CEMENTOS BINARIOS BASADOS EN EL RECICLADO DE CENIZAS DE CENICERO DE BIOMASA PROCEDENTES DE LAS PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA

6.1. RESUMEN

El presente capítulo de la tesis doctoral aborda el efecto de incorporar parcialmente (10 wt% y 20 wt%) cenizas de cenicero de biomasa (BBA) procedentes de tres plantas diferentes de producción de energía eléctrica a partir de biomasa en las propiedades de transporte (absorción total y capilar de agua y resistividad eléctrica), cambios dimensionales (retracción por secado y expansión) y calor de hidratación, de los nuevos cementos diseñados. Los resultados muestran que esta adición provoca un aumento de la absorción de agua y capacidad de absorción de agua como consecuencia de su efecto en las propiedades del sistema poroso, no comprometiendo la calidad de los mismos según las recomendaciones internacionales. Los nuevos cementos tienen una resistividad similar o mayor que el cemento de referencia, dotando por lo tanto a los materiales cemento de igual o mayor protección frente a la corrosión. Respecto a los cambios dimensionales, la incorporación de las BBA provoca unos cambios dimensionales inferiores a los mostrados por el cemento convencional, y un descenso del calentamiento máximo, velocidad de calentamiento y calor total desprendido, siendo éste mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución. Finalmente, a la luz de estos resultados se pone de manifiesto que la incorporación parcial de estas BBA no influye negativamente en las propiedades durables analizadas y que estos cementos reciclados podrían ser empleados como cementos tipo II/A de clase resistente 42.5.

6.2. ESTADO DEL ARTE

El cemento es el conglomerante más utilizado en el sector de la construcción situándose su producción en el 2017 en 4.65 billones de toneladas (CEMBUREAU 2017). El proceso industrial que conlleva su fabricación requiere altas temperaturas (~ 1450 °C) lo que hace que la industria cementera requiera $\sim 12 - 15$ % del total de energía consumida a nivel industrial (Souto-Martinez et al. 2018) y sea la responsable del 10 % de las emisiones globales de CO₂ (Snellings et al. 2017).

Ante este escenario, junto con el actual contexto de economía circular, la industria cementera y la comunidad científica han intensificado en las últimas décadas los esfuerzos de la búsqueda de materiales cementantes suplementarios (SCMs) procedentes de residuos industriales, tales como cerámicos, agroforestales, siderúrgicas y ornamental, con el objetivo de: i) reducir contenido de clínker en el cemento y consecuentemente disminuir el consumo de recursos naturales; ii) disminuir las emisiones de CO₂ y

consumo energético en el proceso de fabricación del cemento; y iii) mitigar el impacto ambiental asociado al sector de la construcción (Allevi et al. 2015; Wu et al. 2015).

En esta línea, en los últimos años ha cobrado especial atención analizar la viabilidad de valorizar los residuos agroindustriales como SCMs, ya que aproximadamente 140 billones de toneladas métricas de biomasa son producidas en el mundo a partir de la agricultura (Martirena and Monzó 2018). Concretamente, el mayor interés se ha centrado en la calcinación a diferentes temperaturas de diversos residuos de biomasa (principalmente las cenizas de la caña de azúcar, cáscara de arroz, y en menor medida el bambú (Cordeiro and Kurtis 2017; Frías et al. 2012; Morales et al. 2009) a escala de laboratorio y muy minoritariamente en el estudio de residuos procedentes de plantas de obtención de energía y/o calor (Cheah and Ramli 2011; Fernández-Pereira et al. 2011; Rajamma et al. 2009). Estos últimos trabajos han centrado su esfuerzo en analizar principalmente el efecto de la incorporación de las cenizas de cenicero de biomasa (BBA) en las propiedades mecánicas de los nuevos morteros obteniéndose resultados variables en función del origen y naturaleza del residuo, así como de su porcentaje de sustitución.

Este contexto, pone de manifiesto la gran laguna científico-técnica existente actualmente en el conocimiento de las prestaciones durables de estos materiales que incorporan estas BBA, tales como: i) indicadores de durabilidad indirectos que se miden por propiedades de transporte (absorción de agua, capilaridad y resistividad eléctrica) (Medina et al. 2016b); ii) cambios volumétricos resultantes de los procesos de retracción por secado o hinchamiento en las primeras horas que pueden producir la aparición de micro o macro fisuras que comprometen la vida de servicio (Di Bella et al. 2017); y iii) calor de hidratación desprendido durante el proceso de hidratación, que puede generar elevados gradientes térmicos que conllevan la formación de fisuras que actúan como canales preferentes para la penetración de agentes agresivos externos que comprometen la durabilidad de las estructuras, siendo de especial importancia en elementos que requieran grandes volúmenes de hormigón, tales como presas o diques, en los que la disipación del calor de hidratación se encuentra limitada (Medina et al. 2016a).

Por lo tanto, un aspecto primordial tanto desde el punto de vista económico como prestacional de los materiales de base cemento diseñados con estos nuevos SCMs es conocer algunas propiedades que afecta directamente al comportamiento durable de los elementos de hormigón ejecutados con estos nuevos conglomerantes en aras de favorecer la valorización de estos residuos en el sector de la construcción. En este sentido, Nath et al. (Nath et al. 2018) indican que aproximadamente 18 – 21 billones de dólares son gastados anualmente como consecuencia de la reparación, rehabilitación, refuerzo y protección de estructuras de hormigón.

Finalmente, el presente capítulo profundiza en el conocimiento del efecto que tiene la incorporación parcial de cenizas de cenicero de biomasa (10 wt% y 20 wt%) en las prestaciones mecánicas y durables de los nuevos cementos diseñados. Para ello se estudia el comportamiento mecánico y la distribución de

tamaño de poros de los morteros a los 28 días, así como las propiedades de transporte (absorción total de agua y capilar y resistividad), los fenómenos de retracción por secado o hinchamiento y el calor desprendido durante la hidratación de estos cementos mediante el método de calorimetría semi-adiabática.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Prestaciones mecánicas

La Tabla 6.1 muestra la resistencia mecánica a compresión y flexión de los morteros curados a 28 días, observándose que todos los cementos estudiados independientemente de la adición y porcentaje de incorporación muestran una resistencia a compresión superior e igual a 42.5 MPa a los 28 días. Asimismo, se aprecia como la incorporación de las BBA provoca una pérdida prestacional inferior a su porcentaje de sustitución situándose ésta entre 0.6 % – 5.8 % y 13.5 % – 14.7 % respecto al OPC para un porcentaje de incorporación del 10 wt% y 20 wt% respectivamente. Este comportamiento es debido principalmente a dos factores: i) a la actividad puzolánica de estas nuevas adiciones (Medina et al. 2017); y ii) al aumento de la porosidad total de los nuevos morteros (véase Tabla 6.1), tal y como observo previamente Kumar (Kumar Metha and Monteiro 2006).

Tabla 6.1. Prestaciones mecánicas y propiedades del sistema poroso de los morteros a los 28 días de curado

Morteros	Propiedades mecánicas (MPa)		Propiedades del sistema poroso	
	Resistencia a compresión	Resistencia a flexotracción	Porosidad total (% vol.)	Tamaño medio de poro [4V/A] (µm)
OPC	68.22 ± 1.73	9.01 ± 0.43	11.59	0.0863
OPC+10S1	65.35 ± 2.10 (-4.21)	9.24 ± 0.43 (+2.55)	12.37 (+6.73)	0.0838 (-2.90)
OPC+20S1	58.35 ± 1.51 (-14.47)	8.74 ± 0.09 (-3.00)	12.52 (+8.02)	0.0779 (-9.73)
OPC+10S2	64.26 ± 0.75 (-5.80)	9.38 ± 0.46 (+4.11)	12.63 (+8.97)	0.0859 (-0.46)
OPC+20S2	59.01 ± 0.37 (-13.50)	8.47 ± 0.34 (-5.99)	12.68 (+9.40)	0.0695 (-19.47)
OPC+10S3	67.84 ± 1.43 (-0.56)	9.58 ± 0.41 (+6.33)	11.78 (+1.64)	0.0762 (-11.70)
OPC+20S3	58.17 ± 0.94 (-14.73)	7.96 ± 0.26 (-11.65)	12.20 (+5.26)	0.0704 (-18.42)

Nota. – Ejemplo: 65.35 ± 2.10 (-4.21): Propiedad mecánica ± desviación estándar; (Variación de la Resistencia respecto al OPC expresada en porcentaje (%))

Este comportamiento es similar al observado por Rosales et al. (Rosales et al. 2017) que registraron un descenso de la resistencia a compresión de ~12 % cuando incorporaban un 20 wt% de BBA (40% hueso de aceituna and 60% biomasa de madera procedente del álamo, olivo y el pino) exentas de partículas ligeras. Asimismo, estos autores observaron para este porcentaje de sustitución, que el descenso podía alcanzar hasta un 60 % respecto al cemento de referencia en aquellos escenarios en los que la BBA no es sometida a un proceso de machaqueo y/o eliminación de partículas ligeras. En este sentido, los resultados obtenidos en el presente trabajo son mejores que los observados por García y Coutinho (García and Sousa-Coutinho 2013) y Sklivaniti et al. (Sklivaniti et al. 2017) que registraron descensos de la resistencia a compresión a los 28 días de curado próximos al porcentaje de sustitución (~5 – 10 %) para un 5 – 10% de residuos de madera y forestal procedentes de una planta de producción de energía de Portugal o muy superiores (entre 20 – 32 %) para porcentajes de sustitución de 2 – 10 % de la combustión de residuos de poda de olivos, respectivamente.

Respecto a la resistencia a flexotracción se observa que, independientemente de la adición (S1, S2 y S3), para porcentajes de sustitución de un 10 wt% experimentan un pequeño incremento de la misma, encontrándose éste entre un 2.5 % – 6.3 % respecto al OPC. Asimismo, para incorporaciones de un 20 wt% el descenso registrado es inferior al mostrado para la resistencia a compresión. Este comportamiento está relacionado con el hecho de que los cementos que incorporan materiales puzolánicos (BBA, en este caso) el incremento de las resistencias a flexotracción es más rápido que el de las resistencias a compresión, dando lugar a materiales de base cemento más flexibles y elásticos que el obtenido con el OPC (Soria 1983; Sánchez de Rojas et al. 2017).

Finalmente, el descenso registrado en la presente investigación cuando se emplean un porcentaje de sustitución del 20 wt% es similar al observado por Rosales et al. (Rosales et al. 2017) en morteros con un 20 % de BBA procedente de aceitunas exentos de partículas ligeras que mostraba una disminución de un 10% respecto al mortero control.

6.3.2. Porosidad total y distribución de tamaño de poro

La Tabla 6.1 recoge adicionalmente los valores de porosidad total y tamaño medio de poro de los morteros estudiados a los 28 días de curado. En cuanto a la porosidad total, se aprecia que independientemente del tipo de BBA (S1, S2 o S3) los morteros experimentan un incremento de la porosidad total inferior al porcentaje de sustitución, situándose éste entre el 1.6 % – 9.0 % y 5.3 % – 9.4 % respecto al OPC para OPC+10BBA y OPC+20BBA, respectivamente.

Respecto al tamaño medio de poro se observa un refinamiento del sistema poroso debido a: i) el volumen de macroporos ($\phi > 0.05 \mu\text{m}$) se mantiene prácticamente; y ii) aumento sustancial de la fracción capilar ($0.007 < \phi < 0.05 \mu\text{m}$) siendo esta fracción en los morteros con BBA entre 1.2 – 1.8 veces la mostrada en el OPC (ver Figura 6.1).

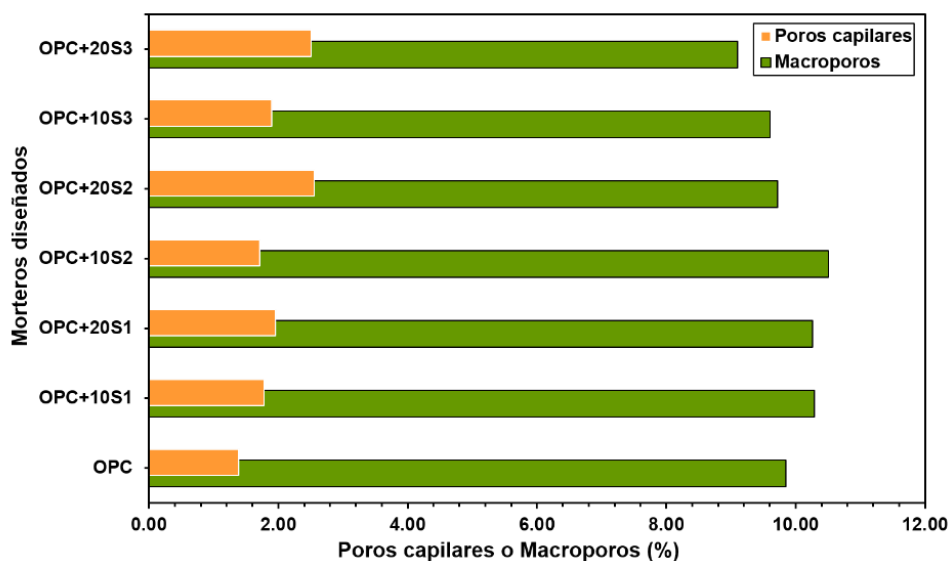


Figura 6.1. Distribución de tamaño de poro de los morteros a los 28 días de curado

Finalmente, indicar que este refinamiento se encuentra en consonancia con los observado previamente por otros autores que incorporan residuos agroindustriales (ceniza de bagazo molida (Rukzon and Chindaprasirt 2013), cenizas de cenicero de biomasa (Cabrera et al. 2016) y ceniza de bagazo de caña de azúcar (Moretti et al. 2018)) como adición puzolánica en el diseño de nuevos cementos.

6.3.3. Conductividad eléctrica

La Figura 6.2 muestra la evolución de la conductividad eléctrica con el tiempo de los morteros investigados, registrándose un descenso de la misma debido principalmente al proceso de hidratación de las fases del cemento y al carácter puzolánico de las BBA, lo que conlleva la formación de una red porosa más compacta y tortuosa que dificulta la movilidad de las especies iónicas existentes en disolución (Joshaghani and Moeini 2017). Adicionalmente, en esta figura se pueden diferenciar tres regiones: i) una primera, hasta los 3 días de curado en la que los morteros OPC+BBA tienen una conductividad mayor respecto al OPC, especialmente a las 24 h de curado; ii) una segunda región, hasta los 21 días en la que la conductividad de los OPC+10BBA es similar al OPC, mientras que los OPC+20BBA tiene una conductividad ligeramente superior al mortero de referencia OPC; y iii) una tercera región, en la que la conductividad del OPC+10BBA < OPC \approx OPC+20BBA.

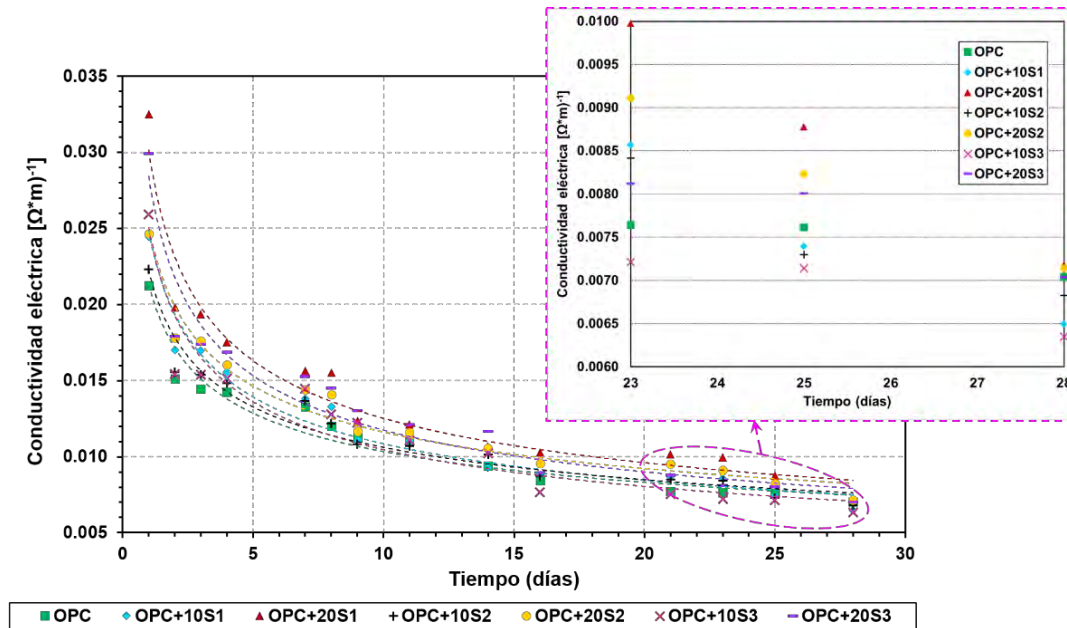


Figura 6.2. Evolución de la conductividad eléctrica

En esta última región se pone de manifiesto especialmente el efecto puzolánico de las BBA, observándose que los morteros con adición experimentan una mayor variación de la resistividad (inversa de la conductividad) mostrando las OPC+10BBA y OPC+20BBA una variación en el rango 3.6 – 5.6 $\Omega^*m/día$ y 4.0 – 5.8 $\Omega^*m/día$ respectivamente, mientras que el OPC tiene un valor de 1.80 $\Omega^*m/día$. Este efecto, se encuentra en consonancia con lo observado por Caneda et al. (Caneda-Martínez et al. 2018) que indicaba que el desarrollo de la microestructura en los morteros con estériles de carbón como adición era más compleja y se prolonga más en el espacio de tiempo.

En la presente tesis doctoral se ha obtenido un incremento del valor de resistividad para los OPC+10BBA, independientemente de la adición (S1, S2 o S3) entre un 3.2 – 10.9 % respecto al OPC. Este comportamiento se encuentra en consonancia con lo observado previamente por García y Sousa – Coutinho (Garcia and Sousa-Coutinho 2013) para morteros con un 10% de ceniza de biomasa procedente de la combustión de residuos forestales en las plantas de producción de energía eléctrica, que registraban incrementos en la resistividad eléctrica de ~ 6% respecto al OPC. Sin embargo, para los OPC+20BBA la resistividad eléctrica a los 28 días es igual (OPC+20S3) o ligeramente inferior (< 2 %) en el resto de los casos, respecto al OPC, debido a que la reacción puzolánica no ha sido capaz de superar el efecto de dilución ocasionado por un menor contenido de cemento.

Este mejor comportamiento a los 28 días de curado podría estar asociado a: i) la incorporación de las adiciones produce una disminución de los álcalis e iones OH^- del sistema poroso, provocando una disminución de la movilidad de los iones en la solución porosa (Baroghel-Bouny et al. 2011), ii) la composición iónica de la fase acuosa de los poros gobierna la resistividad de los materiales de base cemento al inicio del proceso de hidratación, quedando relegado en un segundo plano una vez endurecido

(Baroghel-Bouny et al. 2011; Wei and Li 2006); y iii) la modificación de la red porosa (Caneda-Martínez et al. 2018) ocasionada por la incorporación de las BBA.

Por otro lado, la Figura 6.2 pone de manifiesto la correlación de tipo potencial existente entre la conductividad y el tiempo. Esta relación ha sido definida previamente por Andrade et al. (Andrade and d'Andréa 2008) mediante la Ecuación 6-1:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (t)^{-q} \quad \text{(Ecuación 6-1)}$$

Donde: i) σ : es el valor de la conductividad a una edad dada; ii) σ_0 : conductividad a la primera edad determinada; iii) t : tiempo; y iv) q : factor de edad que representa el progreso de hidratación. Este último parámetro es fundamental para establecer los modelos de durabilidad propuestos por Andrade y D'Andrea (Andrade and D'Andrea 2011) y la Instrucción Española de Hormigón Estructural – EHE-08 (Comisión Permanente del Hormigón 2008). Respecto al valor de los mismos, se observa en la Tabla 6.2 que el factor de edad de los OPC+BBA (tipo II/A) son superiores al cemento convencional tipo I, tal y como propone Andrade y D'Andrea (Andrade and d'Andréa 2008) para cemento tipo II/V y II/P.

Tabla 6.2. Factor de edad de los nuevos morteros y resistividad a los 28 días

Mortero	Conductividad (σ_0) [[$\Omega \cdot m$] ⁻¹]	Factor de edad (q)	R ²	Resistividad ($\Omega \cdot m$)
OPC	0.0213	0.315	0.953	142.00
OPC+10S1	0.0248	0.360	0.9554	154.00
OPC+20S1	0.0299	0.375	0.960	139.25
OPC+10S2	0.0223	0.322	0.952	146.00
OPC+20S2	0.0251	0.334	0.959	140.00
OPC+10S3	0.0251	0.370	0.958	157.00
OPC+20S3	0.0284	0.384	0.951	142.17

Finalmente, los valores obtenidos de resistividad eléctrica a los 28 días nos permiten establecer que la incorporación de las BBA no influye negativamente en el valor de este indicador de durabilidad, mostrando todos valores comprendidos entre 100 – 200 $\Omega \cdot m$ correspondientes a la región de riesgo moderado (M) de corrosión de armaduras, propuesto por diferentes clasificaciones recogidas en el ámbito internacional (Andrade et al. 2000; Medina et al. 2018).

6.3.4. Retracción

La Figura 6.3 muestra la evolución de la retracción por secado de los morteros hasta los 40 días expuestos al aire a 20 °C y HR de 60 %. En la misma, puede observarse que en un primer momento la retracción producida en los morteros con S2 y (S1 y S3) es menor y mayor que la registrada para el OPC, respectivamente. Posteriormente, entre los 2 y 35 días se observa un aumento de la retracción con el

tiempo hasta hacerse esta retracción prácticamente constante a partir de los 35 días, momento en el que se aprecia que la incorporación de las BBA provoca una retracción inferior a las mostrada por el OPC. Este descenso es mayor con el porcentaje de incorporación, situándose para un 10 wt% y 20 wt% entre 1.3 % – 6.5 % y 8.1 % – 11.9 % respecto al OPC, respectivamente.

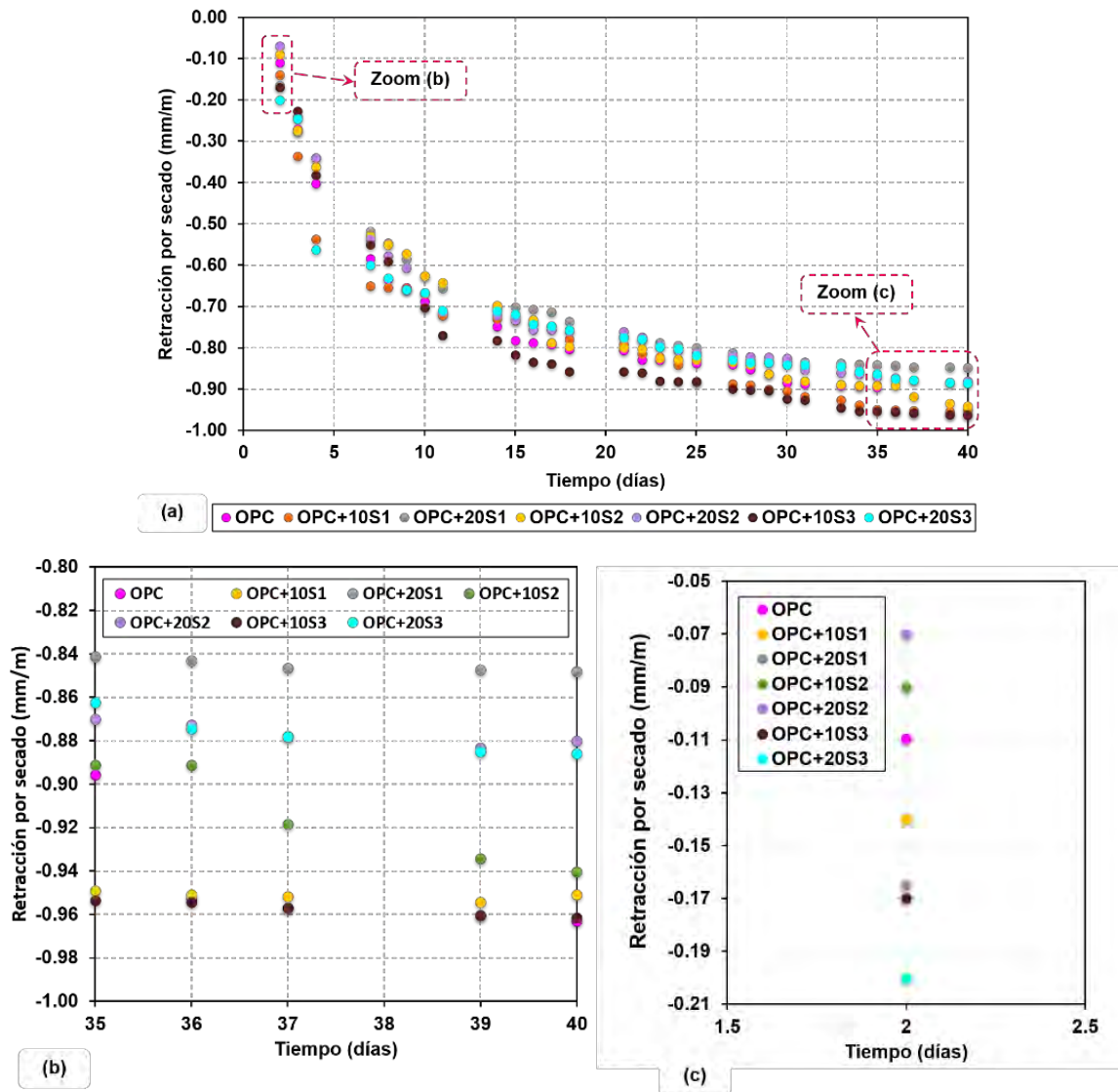


Figura 6.3. Evolución de la retracción por secado de los morteros expuestos al aire 40 días: **(a)** desde 0 días hasta 40 días; **(b)** zoom en el rango de tiempo (35 a 40 días); y **(c)** zoom en el rango de tiempo (1.5 a 2.5 días)

Está menor retracción de los morteros con adición se debería a la interacción en el espacio de tiempo de varios factores: i) menor calor de hidratación que provoca una disminución de la retracción, debido a la relación existente entre estas dos propiedades, y que ha sido registrada previamente por Hu et al. (Hu et al. 2017) y Zhan et al. (Zhang et al. 2015); ii) el efecto que tiene la finura sobre la retracción (Zhang, Hama and Na 2015) a mayor finura (OPC+20S3 > OPC+10S3 > OPC+20S1 > OPC+10S1 > OPC > OPC+10S2 > OPC+20S2) mayor retracción, especialmente a edades cortas; y iii) a la reacción puzolánica de las BBA,

tal y como observo previamente Chi entre la ceniza de bagazo de caña de azúcar y la portlandita resultante del proceso de hidratación del cemento (Chi 2012).

Este resultado se encuentra en consonancia con lo observado previamente por Chi (Chi 2012) que registraba descensos de $\sim 10\%$ en morteros que incorporaban porcentajes iguales e inferiores al 20% de ceniza de bagazo de caña de azúcar como sustitutos del cemento. No obstante, otros autores han registrado que la inclusión de adiciones de origen agroindustrial (ceniza de combustible de aceite de palma (Gonzalez-Kunz et al. 2017) y ceniza de cenicero de biomasa procedente del olivo (Rosales et al. 2017)) provocan un incremento de la retracción debido principalmente a la mayor porosidad de estas nuevas adiciones, así como al efecto de las misma en la microestructura de los nuevos morteros.

6.3.5. Expansión

La Figura 6.4 muestra la expansión de los morteros sumergidos en agua durante 40 días a una temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la misma, se aprecia que los morteros ensayados experimentan un aumento de volumen cuando se ponen en contacto con el agua debido del carácter higroscópico de los geles C-S-H que tienden a esponjarse en presencia de agua, provocando una pequeña expansión (Fernández Cánovas 2007; Lenart 2015). Adicionalmente, se observa que los morteros que incorporan estas nuevas adiciones muestran una menor expansión que el OPC debido a la menor cantidad de gel C-S-H presente en los mismos, resultante del efecto de dilución de sustituir el cemento por estas BBA y al carácter puzolánico de las mismas que aumenta con la edad, mostrando a los 180 días una cantidad de gel similar a las pastas con OPC (Sáez del Bosque et al. 2019). Este menor contenido de gel C-S-H juega un papel más importante en este proceso, dejando relegado a un segundo plano el efecto de la absorción de agua.

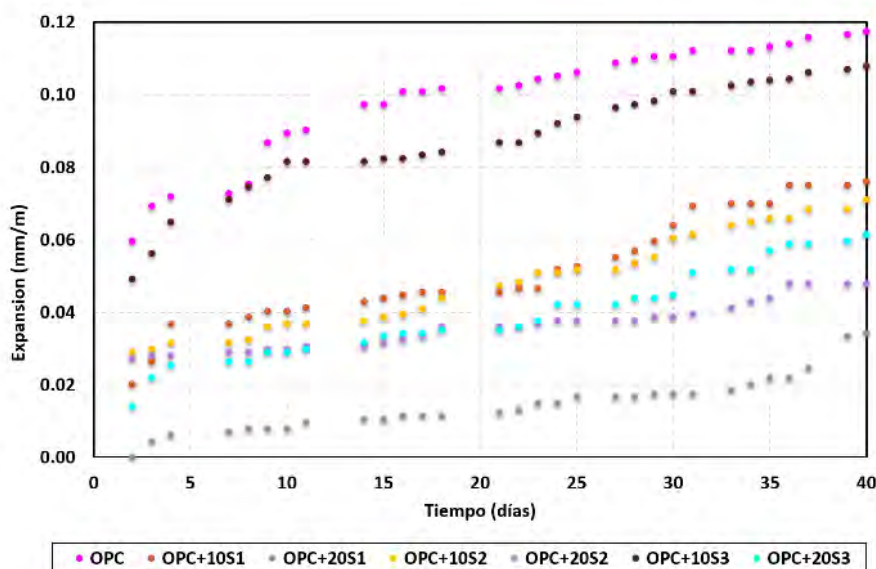


Figura 6.4. Expansión de los morteros expuestos al agua a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y HR de 100%

6.3.6. Absorción total de agua

La **Tabla 6.3** muestra los resultados obtenidos de absorción de agua de los morteros estudiados a los 28 días de curado, observándose un incremento de la misma con la incorporación de las BBA. Este aumento se sitúa para el OPC+10BBA y OPC+20BBA entre un 1.0 % – 6.7 % y 2.8 % – 7.2 % respecto al OPC.

Tabla 6.3. Absorción total de agua de los nuevos morteros

Mortero	Absorción total de agua (wt. %)	Variación respecto al OPC	Relación lineal absorción vs. porosidad total
OPC	5.66		$WA=0.35 \times P_t+1.65$ $R^2 = 0.91$
OPC+10S1	5.85	+ 3.25	
OPC+20S1	5.91	+ 4.33	
OPC+10S2	6.04	+ 6.70	
OPC+20S2	6.07	+ 7.24	
OPC+10S3	5.72	+ 1.02	
OPC+20S3	5.82	+ 2.80	
<p><i>Nota.</i> - WA: absorción total de agua (wt. %); y Pt: porosidad total (vol. %)</p>			

Este resultado observado se encuentra directamente relacionado con la relación lineal de esta propiedad con la porosidad total con un factor de correlación ≥ 0.90 (véase Tabla 6.3), tal y como fue observado previamente por otros autores (Medina et al. 2013; Medina et al. 2018).

Finalmente, indicar que los valores de absorción total registrados por los morteros estudiados se encuentran por debajo del 10 % en peso, límite máximo recomendado para materiales de base cemento de buena calidad (Cheah and Ramli 2011; Gupta and Kua 2018).

6.3.7. Absorción capilar

La Figura 6.5, muestra las curvas de absorción de agua por capilaridad para los diferentes morteros, poniéndose de manifiesto la similitud de las mismas, así como de constatar que la incorporación de las BBA, independientemente de su origen, produce un aumento del agua absorbida como consecuencia del aumento del volumen de poros capilares (véase Figura 6.1). Estas curvas se caracterizan por presentar tres etapas: i) absorción primaria entre los 5 – 360 min ($0.29 - 2.45 \text{ h}^{0.5}$) en el que tiene lugar una rápida absorción gobernada por la succión capilar; ii) absorción secundaria entre 1 – 7 días ($4.90 - 13.11 \text{ h}^{0.5}$) en el que está succión se ralentiza debido a que tiene lugar el llenado de los poros de mayor tamaño (Gupta and Kua 2018) y a la rehidratación e hidratación de los componentes de la pasta que modifican la microestructura, afectando de este modo a la conectividad de los poros (Hall et al. 1995; Hanzic et al. 2010); y iii) etapa final ($> 13.11 \text{ h}^{0.5}$) donde la muestra se encuentra saturada y mantiene constante su peso, periodo de tiempo en el que tiene lugar la fase de llenado de los poros de aire mediante el proceso de difusión (Fagerlund 1982).

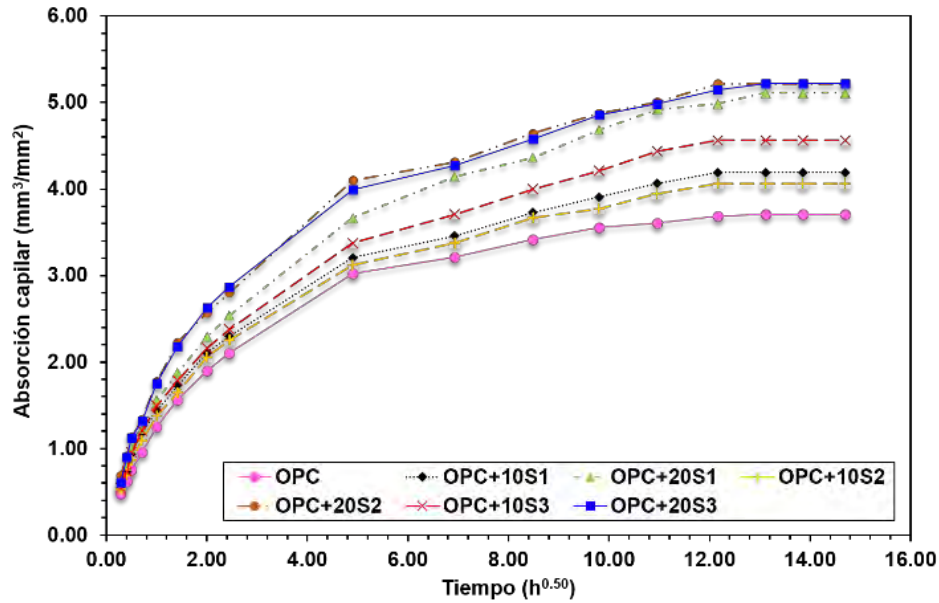


Figura 6.5. Curvas de absorción de agua capilar de los nuevos morteros

La Tabla 6.4 muestra los valores de capacidad de absorción de agua capilar inicial (I_p) y secundaria (I_s) considerando la raíz cuarta del tiempo que permite obtener unos coeficientes de correlación superiores a los obtenidos con la raíz cuadrada del tiempo ($R^2 > 0.98$), tal y como propone recientemente Villagrán et al. (Villagrán Zaccardi et al. 2017) que establece que el hinchamiento de los geles C-S-H modifica la distribución de tamaño de poros de los materiales de base cemento en contacto con el agua, provocando una reducción de la difusión hidráulica debido a que la deformación del material está coaccionado. En esta tabla se observa que: i) independientemente de la etapa (inicial o secundaria) la incorporación de estas BBA acelera la penetración de agua por el efecto de la succión capilar; y ii) incrementa la capacidad de absorción de agua capilar (S) experimentado un aumento entre el 6.5 – 10.7% y 17.6 – 38.2% respecto al OPC, para un 10 wt% y 20 wt% de BBA, respectivamente. Este incremento en la capacidad de absorción de agua es ligeramente inferior al observado previamente por Rosales et al. (Rosales et al. 2017) que registraron un incremento de aproximadamente un 48 % de esta propiedad cuando incorporaban un 20 wt% de BBA procedentes de olivos como sustituto del cemento.

Tabla 6.4. Capacidad de absorción de agua capilar y coeficientes de correlación calculados a partir de la relación lineal entre la absorción capilar y la raíz cuarta del tiempo

Mortero	Capacidad de absorción de agua capilar			
	Absorción inicial (mm/s ^{0.25})	Absorción secundaria (mm/s ^{0.25})	S* (mg/mm ² *min ^{0.5})	S* (mm/h ^{0.5})
OPC	0.212 ($R^2 = 0.999$)	0.066 ($R^2 = 0.990$)	0.107	0.83

*Nota. - *S: capacidad de absorción de agua capilar calculada por la norma ASTM C1585 (ASTM International 2013) correspondiente al tiempo 0.29 – 2.45 h^{0.5} y un $R^2 > 0.98$*

Tabla 6.4. (Continuación tabla página anterior)

Mortero	Capacidad de absorción de agua capilar			
	Absorción inicial (mm/s ^{0.25})	Absorción secundaria (mm/s ^{0.25})	S* (mg/mm ² *min ^{0.5})	S* (mm/h ^{0.5})
OPC+10S1	0.228 (R ² = 0.994)	0.0974 (R ² = 0.990)	0.114	0.89
OPC+20S1	0.251 (R ² = 0.995)	0.135 (R ² = 0.991)	0.126	0.98
OPC+10S2	0.223 (R ² = 0.999)	0.117 (R ² = 0.990)	0.116	0.87
OPC+20S2	0.284 (R ² = 0.993)	0.119 (R ² = 0.987)	0.143	1.11
OPC+10S3	0.237 (R ² = 0.993)	0.092 (R ² = 0.987)	0.119	0.92
OPC+20S3	0.294 (R ² = 0.996)	0.112 (R ² = 0.991)	0.148	1.15

Nota. - *S: capacidad de absorción de agua capilar calculada por la norma ASTM C1585 (ASTM International 2013) correspondiente al tiempo 0.29 – 2.45 h^{0.5} y un R² > 0.98

Estos resultados son consecuencia directa del efecto que tiene la incorporación de las BBA en la distribución de tamaño de poro de los nuevos morteros (véase Figura 6.1 y Tabla 6.1), provocando un aumento del volumen de poros capilares ($\Phi < 0.05 \mu\text{m}$) y una disminución del tamaño medio de poros. Este hecho se pone de manifiesto en la Figura 6.6, donde se representa la relación lineal existente entre estas propiedades del sistema poroso (volumen de poros capilares y tamaño medio de poro) y la capacidad de absorción de agua de los morteros, tal y como observó previamente Martys y Ferraris (Martys and Ferraris 1997). Adicionalmente, esta tendencia ha sido registrada por otros autores que incorporaban otras adiciones como sustitutos parciales del cemento en la industria cementera, tales como cenizas de cenicero de residuos forestales (Garcia and Sousa-Coutinho 2013), cenizas volantes (Benli et al. 2017), lodos de granito (Medina et al. 2018) y escoria granulada de escoria granulada de horno alto (Marcos et al. 2010).

Según la clasificación propuesta por Alexander et al. (Olorunsogo and Padayachee 2002), Ho et al. (Ho et al. 1986) y Jiménez and Montero (Jiménez and Moreno 2015) se puede establecer que un hormigón es durable a partir de los valores de la capacidad de absorción de agua capilar. Esta clasificación fija que aquellos hormigones que tengan una capacidad de absorción de agua inferior a 6 mm/h^{0.5} son durables, aunque otros autores (Menendez et al. 2007) proponen reducir dicho valor a la mitad (3 mm/h^{0.5}) por motivos de seguridad. Por otro lado, Browne (Browne 1991) propone otra clasificación de la calidad de los hormigones, considerando hormigones de calidad media aquellos que presenten una capacidad de absorción de agua capilar entre 0.1 – 0.2 mg/mm²*min^{0.5}.

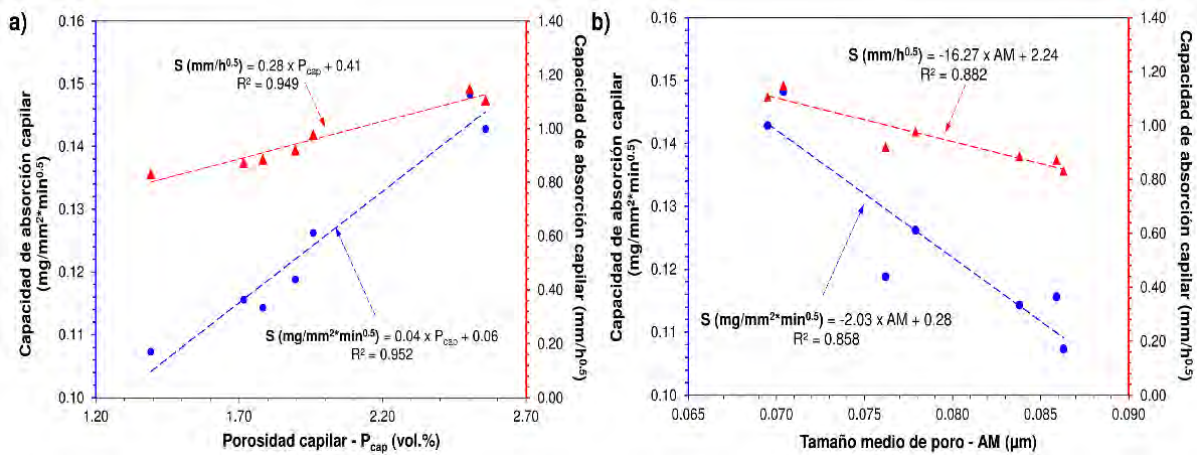


Figura 6.6. Correlación entre las propiedades del sistema poroso y la capacidad de absorción de los morteros

Finalmente, si consideramos estas clasificaciones propuestas a nivel internacional, se puede concluir que los nuevos morteros muestran un buen comportamiento durable en lo que respecta a su capilaridad, no provocando ningún efecto nocivo la incorporación de estas BBA.

6.3.8. Calor de hidratación

La Figura 6.8 y Figura 6.8 representan la evolución del calentamiento de todos los morteros analizados y la recta resultante del ajuste lineal de la rama ascendente del calentamiento, representando la pendiente de la misma la velocidad de calentamiento, respectivamente. Respecto a la curva de calentamiento puede dividirse en dos etapas: i) una primera etapa hasta alcanzar el calentamiento máximo que se sitúa en función del mortero entre las 16 – 21 h del tiempo de hidratación; y ii) segunda etapa a partir del calentamiento máximo (> 16 – 21 h en función del mortero) en la que el calentamiento desciende progresivamente.

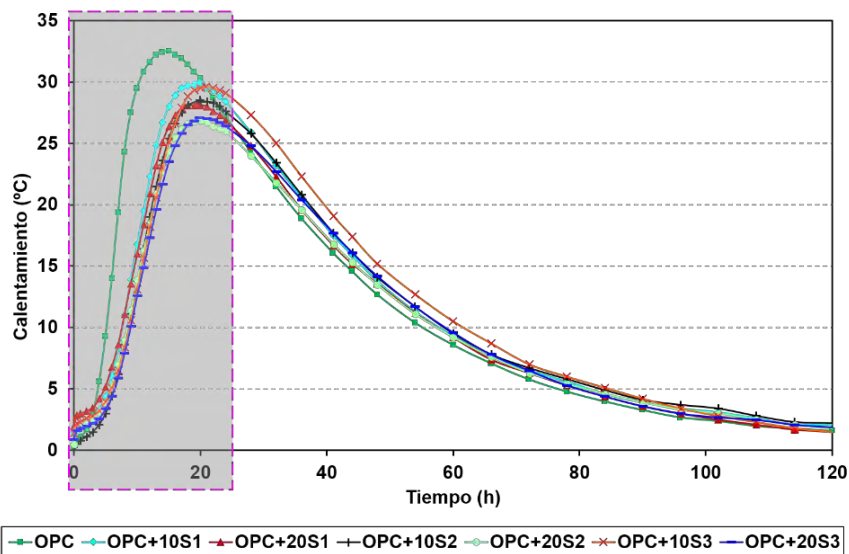


Figura 6.7. Calentamiento de los morteros en el rango de 0 a 120 h

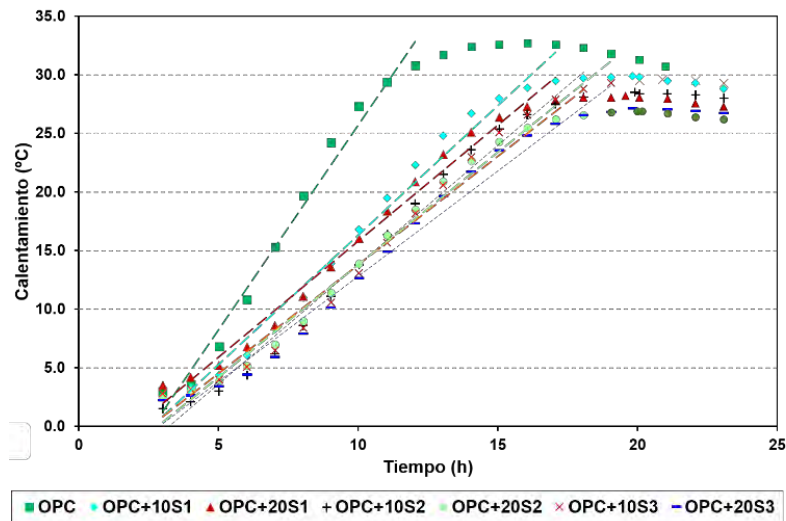


Figura 6.8. Evolución y velocidad de calentamiento entre las 3–25 h

La Tabla 6.5 muestra los términos de la relación lineal del tiempo con el calentamiento, así como el valor del calentamiento máximo y el tiempo en el que tiene lugar. Esta relación lineal viene definida por la Ecuación 6-2:

$$H = v_{cal} \times t - B \tag{Ecuación 6-2}$$

Donde: H, es el calentamiento a un tiempo “t” (en °C); v_{cal} es la velocidad de calentamiento (en °C/h); t es el tiempo de hidratación entre 3–20 h; y B es una constante.

En esta tabla, se observa claramente el descenso que experimenta el máximo calentamiento a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de las BBA, situándose este descenso para el mortero OPC+10BBA y OPC+20BBA entre un 8.6 % – 12.8 % y 13.8 %– 17.7 % respecto al OPC, respectivamente. Este comportamiento ha sido similar al efecto que producen otros materiales puzolánicos incorporados en distintos porcentajes en el diseño de nuevos cementos, tales como lodo de papel (Rodriguez et al. 2008), ceniza volante (Frias et al. 2000), cerámicos sanitarios (Medina et al. 2016a), residuos de construcción y demolición (Asensio et al. 2018) y cenizas (Rissanen et al. 2017).

Tabla 6.5. Propiedades del calentamiento de los morteros

Mortero	Tiempo (h)	H_{max} (°C)	Parámetros de la Ecuación 6-2		
			v_{cal}	B	R^2
OPC	16.05	32.7	3.49	9.18	0.982
OPC+10S1	19.17	29.9	2.21	5.74	0.983
OPC+20S1	20.01	28.2	1.98	3.99	0.986
OPC+10S2	19.90	28.5	2.04	6.54	0.984

Nota. – H_{max} : calentamiento máximo; v_{cal} : velocidad de calentamiento (°C/h); t: tiempo (t); B: constante de la Ecuación 3-5 (°C); R^2 : coeficiente de correlación

Tabla 6.5. (Continuación tabla página anterior)

Mortero	Tiempo (h)	H _{max} (°C)	Parámetros de la Ecuación 6-2		
			v _{cal}	B	R ²
OPC+20S2	20.15	26.9	1.85	4.71	0.983
OPC+10S3	19.82	29.6	1.92	5.36	0.983
OPC+20S3	20.90	27.1	1.80	5.14	0.981

Nota. – H_{max}: calentamiento máximo; v_{cal}: velocidad de calentamiento (°C/h); t: tiempo (t); B: constante de la Ecuación 3-5 (°C); R²: coeficiente de correlación

Respecto al tiempo al que aparece el calentamiento máximo, se registra un desplazamiento de las curvas de calentamiento a la derecha del origen (véase Figura 6.7 y Figura 6.8), provocando por lo tanto un retraso del mismo con la incorporación de estas adiciones. Este tiempo se sitúa para los morteros OPC+10BBA y OPC+20BBA en aproximadamente 1.23 y 1.28 veces superior al registrado para el OPC. Este resultado, supone un efecto positivo en la durabilidad de las matrices cementantes, ya que uno de los factores que influyen más directamente sobre la misma es el calor de hidratación generado en las primeras 10-20 h. Las matrices cementantes se caracterizan por presentar una baja conductividad térmica, lo que provoca que aparezcan elevados gradientes térmicos en el interior de las mismas, especialmente en aquellos elementos que requieran grandes volúmenes de hormigón.

En cuanto a la velocidad de calentamiento (véase Tabla 6.5), se aprecia que la pendiente de la curva (v_{cal}) calentamiento – tiempo hidratación entre las 3 – 20 h va disminuyendo con el porcentaje de sustitución poniéndose de manifiesto que el efecto de dilución en esta primera etapa prevalece sobre la actividad puzolánica. Asimismo, se observa en todos los casos las ecuaciones lineales (véase Ecuación 3-5) que correlacionan el calentamiento vs tiempo de los morteros muestran un R² ≥ 0.98. Adicionalmente, indicar que la velocidad de calentamiento de los nuevos morteros con un 10BBA y 20BBA se sitúa entre 0.55 – 0.63 y 0.51 – 0.57 veces inferiores a la registrada para el OPC, respectivamente. Esta disminución de la velocidad de calentamiento, fue también cuantificada por Asensio et al. (Asensio et al. 2018) en morteros con un 10% y 30% de sustitución de residuos de construcción y demolición registrando velocidades de 0.60 – 0.42 veces inferior respecto al OPC.

La Figura 6.9 muestra la evolución del calor de hidratación en las primeras 120 h (5 días) para los morteros ensayados.

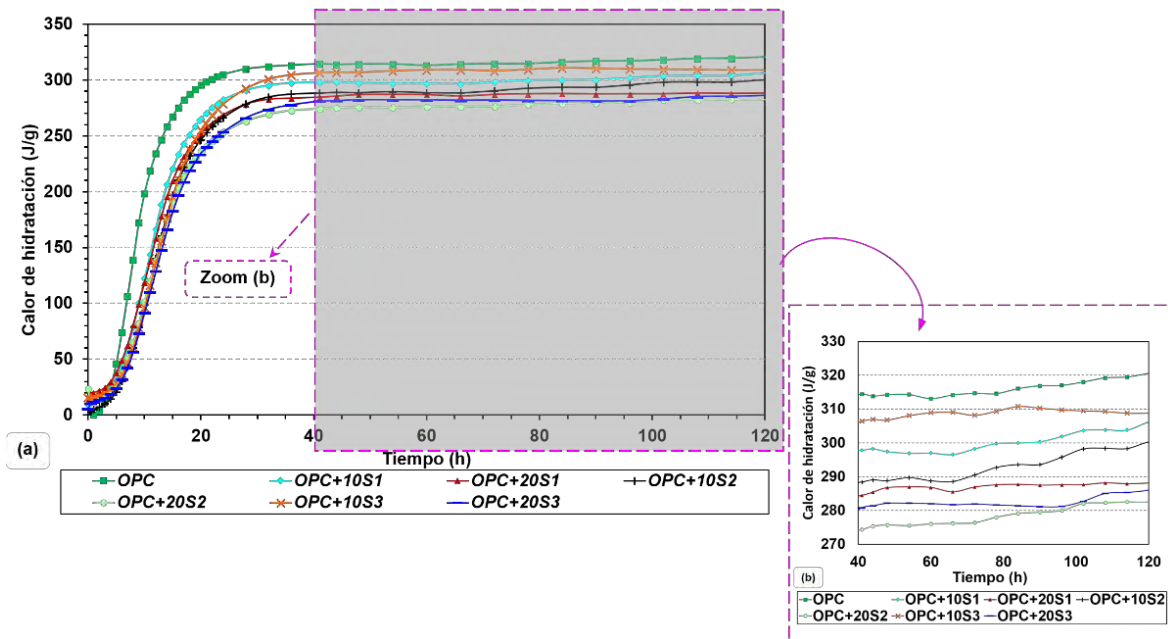


Figura 6.9. Calor de hidratación total de los morteros diseñados

En la misma puede apreciarse que en las primeras horas (~24 horas) los morteros experimentan un incremento muy rápido del calor de hidratación, para posteriormente ir disminuyendo de forma progresiva hasta alcanzar un máximo aproximadamente a las ~35 h. A partir de este máximo se mantiene prácticamente constante el calor total con el tiempo de hidratación.

En la Figura 6.9, también se observa que a medida que aumenta el porcentaje de sustitución se produce una disminución del calor desprendido, situándose éste a las 120 h en los morteros 10BBA y 20BBA entre un 3.7 % - 6.3 % y 10.1 % - 11.8 % respecto al OPC, respectivamente.

Este comportamiento se encuentra en consonancia con la tendencia observada previamente por otros autores (Frías et al. 2000; Medina et al. 2018; Snelson et al. 2008) que estudiaban la incorporación de adiciones minerales de baja reactividad puzolánica a corta edad (ceniza volante y lodos de granito), así como por Sánchez de Rojas et al. (de Lomas et al. 2007; Sánchez de Rojas and Frías 1996) y Rodríguez et al. (Rodríguez et al. 2008) que analizaron adiciones de mayor actividad puzolánica (catalizadores FCC y lodo de papel).

Estos resultados son debidos a la relación lineal existente entre calor de hidratación y el porcentaje de adición observada previamente por Shanahan et al. (Shanahan et al. 2017) que proponen un modelo lineal para predecir el calor de hidratación en cementos que incorporen parcialmente otras adiciones tales como la ceniza volante y el metacaolín. Esta relación viene definida por la Ecuación 6-3:

$$Q_t = A \cdot X_{BBA} + B \tag{Ecuación 6-3}$$

Donde: Q_t es el calor de hidratación a un tiempo "t" (en J/g); A es el valor de la pendiente de la recta; X_{BBA} el porcentaje de incorporación de ceniza de cenicero de biomasa (en wt. %); y B es una constante.

En la Tabla 6.6 se muestra el valor de los componentes de la Ecuación 6-3 para los diferentes tiempos de hidratación (41 h y 120 h) y tipo de adición.

Tabla 6.6. Ecuaciones de correlación lineal entre el porcentaje de incorporación de las BBA y el calor de hidratación de los morteros

Correlación	Tiempo de hidratación (h)	Parámetros de la ecuación 6-3		
		A	B	R ²
OPC vs OPC+XS1	41	-1.50	313.85	0.996
	120	-1.58	320.57	0.999
OPC vs OPC+XS2	41	-2.00	312.53	0.975
	120	-1.92	320.57	0.998
OPC vs OPC+XS3	41	-1.68	317.33	0.956
	120	-1.61	320.57	0.961

Finalmente, en la Figura 6.9, se pone de manifiesto que en función del calor de hidratación generado a las 41 h y según los requisitos exigidos por la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011) todos los nuevos cementos eco-eficientes se pueden clasificar como cementos comunes al presentar un calor de hidratación > 270 J/g.

6.4. CONCLUSIONES

Las conclusiones que pueden ser extraídas del presente trabajo son:

- Los nuevos cementos que incorporan un 10 wt% y 20 wt% de ceniza de cenicero de biomasa cumplen con los requisitos mecánicos exigidos por la normativa vigente para un cemento tipo II/A, clase resistente 42.5 N o 42.5 R.
- La incorporación de las BBA provoca un refinamiento de la microestructura respecto al OPC, siendo este mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución.
- La incorporación de las BBA en un 10 wt% provoca un pequeño incremento, entre un 3.1 % - 10.9 % respecto al OPC, de la resistividad eléctrica mientras que para un porcentaje de un 20wt % se mantiene constante. Respecto al factor de edad, independientemente del porcentaje de BBA, se produce un incremento dotando a estos nuevos materiales de base cemento de una mejor protección frente a la corrosión.
- La adición parcial de las BBA en el diseño de nuevos cementos reduce los fenómenos de retracción por secado y expansión, disminuyendo el riesgo de aparición de fisuras a edades tempranas que pueden comprometer la durabilidad de estos materiales a lo largo de su vida de servicio.

- Los nuevos cementos experimentan un ligero incremento de la absorción total de agua, situándose éste para un 10% y 20% de incorporación de BBA entre un 1.0 % - 6.7 % y 2.8 % - 7.2 %, respectivamente. Todos ellos tienen un valor inferior al 10% recomendado para materiales de buena calidad.
- La incorporación de las BBA provoca un incremento de la capacidad de absorción de agua por succión capilar, experimentado un aumento máximo de un 10.7 % y 38.2 % respecto al OPC para un porcentaje de un 10 wt% y 20 wt%, respectivamente. No obstante, la inclusión de las mismas no provoca una disminución de calidad situándose todos ellos en morteros de una calidad media según las recomendaciones internacionales.
- La velocidad de calentamiento de los morteros se encuentra influenciada por el porcentaje de residuo incorporado, siendo ésta, para los morteros 10BBA y 20BBA, 0.51 - 0.63 veces inferior a la registrada por el OPC, respectivamente. Consecuentemente, cuanto mayor es el porcentaje de residuo, mayor es el tiempo necesario para alcanzar el calentamiento máximo.
- El calentamiento máximo alcanzado por los morteros se reduce linealmente a medida que aumenta el porcentaje de BBA, siendo éste para el 10BBA y 20BBA entre un 8.6 % - 12.8 % y 13.8 % - 17.7% respecto al OPC, respectivamente.
- Los cementos sustituidos parcialmente por BBA muestran un menor calor de hidratación respecto a los convencionales, favoreciendo que no se produzcan fisuras de retracción térmica a edades tempranas. Este descenso máximo se sitúa para el OPC+10BBA y OPC+20BBA en 6.3 % y 11.8 % respecto al OPC, respectivamente.

Por tanto, la adición de BBA en un porcentaje igual e inferior a un 20 wt% no provoca efectos nocivos en las prestaciones durables evaluadas, pudiendo ser utilizados en el diseño de nuevos eco-cementos binarios convencionales tipo II/A. Este aspecto supone un paso adelante en la implantación del concepto de economía circular en la industria cementera.

6.5. REFERENCIAS

A

Allevi, S., M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini and C. Cosentino. Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources. *Materials and Structures*, 2015, 49 (1-2) 456-466.

Andrade, C. and R. D'Andrea. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y su durabilidad. *Revista ALCONPAT*, 2011, 1, 93-101.

Andrade, C. and R. D'Andréa. Electrical resistivity as microstructural parameter for the calculation of reinforcement service life. In K.V.B. W. SUN, C. MIAO, G. YE AND H. CHEN ed. *Pro061. International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*. Delft, The Netherlands: RILEM Publications, 2008, p. 1483-1490.

Andrade, C., J. Fullea and C. Alonso. The use of the graph corrosion rate-resistivity in the measurement of the corrosion current. In C. ANDRADE, C. ALONSO AND J. FULLEA eds. *Measurement and Interpretation of the on-Site Corrosion Rate*. 2000, vol. 18, p. 157-165.

Asensio, E., C. Medina, M. Frías and M. I. Sánchez de Rojas. Use of clay-based construction and demolition waste as additions in the design of new low and very low heat of hydration cements. *Materials and Structures*, 2018, 51(4), 101.

ASTM International. ASTM C1585-13. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by hydraulic - cement concretes. In: American Society for Testing and Materials, 2013.

B

Baroghel-Bouny, V., K. Kinomura, M. Thiery and S. Moscardelli. Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(8), 832-847.

Benli, A., M. Karatas and Y. Bakir. An experimental study of different curing regimes on the mechanical properties and sorptivity of self-compacting mortars with fly ash and silica fume. *Construction and Building Materials*, 2017, 144, 552-562.

Browne, R. Field investigations: site & laboratory tests: maintenance, repair and rehabilitation of concrete structures. Lisbon: CEEC: 1991.

C

Cabrera, M., F. Agrela, J. Ayuso, A. P. Galvin and J. Rosales. Feasible use of biomass bottom ash in the manufacture of cement treated recycled materials. *Materials and Structures*, 2016, 49(8), 3227-3238.

Caneda-Martínez, L., M. Frías, C. Medina, M. I. Sánchez de Rojas, N. Rebolledo and J. Sánchez. Evaluation of chloride transport in blended cement mortars containing coal mining waste. *Construction and Building Materials*, 2018, 190, 200-210.

CEMBUREAU. Activity report 2016 [online]. [Brussels, [https://cembureau.eu /media/1635/activity-report-2016.pdf](https://cembureau.eu/media/1635/activity-report-2016.pdf) [Fecha de acceso: 30/01/2018]. 2017.

Cheah, C. B. and M. Ramli. The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, 55(7), 669-685.

Chi, M. C. Effects of sugar cane bagasse ash as a cement replacement on properties of mortars. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2012, 19(3), 279-285.

Comisión Permanente del Hormigón Instrucción Hormigón Estructural. *EHE-08*. Edtion ed. Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2008. p.704.

Cordeiro, G. C. and K. E. Kurtis. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. *Cement and Concrete Research*, 2017, 97, 41-49.

D

De Lomas, M. G., M. I. Sánchez de Rojas and M. Frias. Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 90(2), 443-447.

Di Bella, C., M. Wyrzykowski and P. Lur. A Evaluation of the ultimate drying shrinkage of cement-based mortars with poroelastic models. *Materials and Structures*, 2017, 50(1).

F

Fagerlund, G. 1982. On the capillarity of concrete. In *Proceedings of the Cement AB, Head Technical Development 1982*, 20.

Fernández Cánovas, M. Hormigón. Edtion ed. Madrid: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 2007. p. 666. ISBN 978-380-0364-0.

Fernández-Pereira, C., J. A. de la Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva and Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 2011, 90(1), 220-232.

Frias, M., M. I. Sánchez de Rojas and J. Cabrera The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(2), 209-216.

Frías, M., H. Savastano, E. Villar, M. I. Sánchez De Rojas and S. Santos. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(9), 1019-1023.

G

Garcia, M. D. L. and J. Sousa-Coutinho. Strength and durability of cement with forest waste bottom ash. *Construction and Building Materials*, 2013, 41, 897-910.

Gonzalez-Kunz, R. N., P. Pineda, A. Bras and L. Morillas. Plant biomass ashes in cement-based building materials. Feasibility as eco-efficient structural mortars and grouts. *Sustainable Cities and Society*, 2017, 31, 151-172.

Gupta, S. and H. W. Kua. Effect of water entrainment by pre-soaked biochar particles on strength and permeability of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 2018, 159, 107-125.

H

Hall, C., W. D. Hoff, S. C. Taylor, M. A. Wilson, B. G. Yoon, H.W. Reinhardt, M. Sosoro, P. Meredith and A. M. Donald. Water anomaly in capillary liquid absorption by cement-based materials. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, 14(17), 1178-1181.

Hanzic, L., L. Kosec and I. Anzel Capillary absorption in concrete and the Lucas-Washburn equation. *Cement & Concrete Composites*, 2010, 32(1), 84-91.

Ho, D. W. S., I. Hinczak, J. J. Conroy and R. K. Lewis. Influence of slag cement on the water sorptivity of concrete. In *Proc. Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete. ACI SP 91-72*. Madrid, Spain, 1986, 1463-1473.

Hu, X., C. J. Shi, Z. G. Shi, B. H. Tong and D. Wang. Early age shrinkage and heat of hydration of cement-fly ash-slag ternary blends. *Construction and Building Materials*, 2017, 153, 857-865.

J

Jiménez, L. F. and E. I. Moreno Durability indicators in high absorption recycled aggregate concrete. *Advances in Materials Science & Engineering*, 2015, (Article ID 505423), 8.

Joshaghani, A. and M. A. Moeini. Evaluating the effects of sugar cane bagasse ash (SCBA) and nanosilica on the mechanical and durability properties of mortar. *Construction and Building Materials*, 2017, 152, 818-831.

K

Kumar Metha, P. and P. J. M. Monteiro. Concrete: Microstructure, Properties and Materials. Edtion ed. United States of America: McGraw-Hill, 2006. p. 659. ISBN 0-07-146289-9.

L

LENART, M. Assessment of mortar shrinkage in aspect of organic and inorganic modifiers use. 7th Scientific-Technical Conference on Material Problems in Civil Engineering (Matbud'2015), 2015 2015, 108, 309-315.

M

Marcos, J., J. Sánchez and M. A. Climent. Microstructure and durability of slag cement mortars hardened under different relative humidity conditions. In J.G. C. ANDRADE ed. *Advances in Modeling Concrete Service Life. Proceeding of 4th International RILEM PhD Workshop held in Madrid*. New York, 2010, 21-31.

Martirena, F. and J. Monzó. Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*, 2018, 114, 57-64.

Martys, N. S. and C. F. Ferraris. Capillary transport in mortars and concrete. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27(5), 747-760.

Medina, C., I. F. Sáez Del Bosque, E. Asensio, M. Frías and M. I. Sánchez de Rojas. New additions for eco-efficient cement design. Impact on calorimetric behaviour and comparison of test methods. *Materials and Structures*, 2016a, 49(11), 4595-4607.

Medina, C., M. I. Sánchez de Rojas and M. Frías Properties of recycled ceramic aggregate concretes: Water resistance. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 40, 21-29.

Medina, C., M. I. Sánchez de Rojas, C. Thomas, J. A. Polanco and M. Frías. Durability of recycled concrete made with recycled ceramic sanitary ware aggregate. Inter-indicator relationships. *Construction and Building Materials*, 2016b, 105, 480-486.

Medina, G., I. F. Sáez Del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Durability of new recycled granite quarry dust-bearing cements. *Construction and Building Materials*, 2018, 187, 414-425.

Medina, J. M., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez De Rojas and C. Medina. Characterisation and valorisation of biomass waste as a possible addition in eco-cement design. *Materials and Structures*, 2017, 50(5), 207.

Menendez, G., V. L. Bonavetti and E. F. Irassar. Ternary blend cement concrete. Part II: Transport mechanisms. *Materiales De Construccion*, 2007, 57(285), 31-43.

Morales, E. V., E. Villar-Cociña, M. Frías, S. F. Santos and H. Savastano. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. *Cement and Concrete Composites*, 2009, 31(1), 22-28.

Moretti, J. P., A. Sales, V. A. Quarcioni, D. C. B. Silva, M. C.B. Oliveira, N.S. Pinto and L.W.S.L. Ramos. Pore size distribution of mortars produced with agroindustrial waste. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187, 473-484.

N

Nath, P., P. K. Sarker and W. K. Biswas. Effect of fly ash on the service life, carbon footprint and embodied energy of high strength concrete in the marine environment. *Energy and Buildings*, 2018, 158, 1694-1702.

O

Olorunsogo, F. T. and N. Padayachee. Performance of recycled aggregate concrete monitored by durability indexes. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(2), 179-185.

R

Rajamma, R., R. J. Ball, L. S. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J.A. Labrincha and V.M. Ferreira. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2?3), 1049-1060.

Rissanen, J., K. Ohenoja, P. Kinnunen and M. Illikainen. Partial Replacement of Portland-Composite Cement by Fluidized Bed Combustion Fly Ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(8).

Rodriguez, O., M. Frias And M. I. Sanchez de Rojas. Influence of the calcined paper sludge on the development of hydration heat in blended cement mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 92(3), 865-871.

Rosales, J., M. Cabrera, M. G. Beltrán, M. López and F. Agrela. Effects of treatments on biomass bottom ash applied to the manufacture of cement mortars. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 154, 424-435.

Rukzon, S. and P. Chindaprasirt. Strength, porosity, and chloride resistance of mortar using the combination of two kinds of pozzolanic materials. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2013, 20(8), 808-814.

S

Sáez Del Bosque, I. F., J. M. Medina, M. Frías, M. I. Sánchez De Rojas and C. Medina. Use of biomass-fired power plant bottom ash as an addition in new blended cements: Effect on the structure of the C-S-H gel formed during hydration. *Construction and Building Materials*, 2019, 228, 117081.

Sánchez De Rojas, M. I., M. Frías, E. Sabador, E. Asensio, J. Rivera and C. Medina. Use of ceramic industry milling and glazing waste as an active addition in cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 101(5), 2028-2037.

Sánchez de Rojas, M. I. and M. Frías. The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(2), 203-213.

Shanahan, N., V. Tran and A. Zayed Heat of hydration prediction for blended cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(3), 1279-1291.

Skliavaniti, V., P. E. Tsakiridis, N. S. Katsiotis, D. Velissariou, N. Pistofidis, D. Papageorgiou and M. Beazi. Valorisation of woody biomass bottom ash in Portland cement: A characterization and hydration study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1), 205-213.

Snellings, R., L. Horckmans, C. Van Bunderen, L. Vandewalle and Ö Cizer. Flash-calcined dredging sediment blended cements: effect on cement hydration and properties. *Materials and Structures*, 2017, 50(6), 241.

Snelson, D. G., S. Wild and M. O'farrell. Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(6), 832-840.

Soria, F. Pozzolans and energy saving in building materials. *Materiales de Construcción*, 1983, 190 - 191, 69-84.

Souto-Martinez, A., J. H. Arehart and W. V. Srubar. Cradle-to-gate CO_{2e} emissions vs. in situ CO₂ sequestration of structural concrete elements. *Energy and Buildings*, 2018, 167, 301-311.

S

UNE. UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. In. Madrid: Asociación Española de Normalización, 2011.

V

Villagrán Zaccardi, Y. A., N. M. Alderete and N. De Belie. Improved model for capillary absorption in cementitious materials: Progress over the fourth root of time. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100, 153-165.

W

Wei, X. and Z. Li. Early Hydration Process of Portland Cement Paste by Electrical Measurement. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2006, 18(1), 99-105.

Wu, Y. H., R. Huang, C. J. Tsai and W. T. Lin Recycling of Sustainable Co-Firing Fly Ashes as an Alkali Activator for GGBS in Blended Cements. *Materials*, 2015, 8(2), 784-798.

Z

Zhang, W., Y. Hama and S. H. Na Drying shrinkage and microstructure characteristics of mortar incorporating ground granulated blast furnace slag and shrinkage reducing admixture. *Construction and Building Materials*, 2015, 93, 267-277.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE CENIZAS DE
CENICERO DE BIOMASA PROCEDENTES DE
PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA
EN LA ESTRUCTURA DEL GEL C-S-H
FORMADO EN LA HIDRATACIÓN DE
NUEVOS CEMENTOS

*Versión previa a las correcciones del artículo publicado en
Construction and Building Materials 228 (2019) 117081*

I.F. Sáez del Bosque, J.M. Medina, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117081>

7. EFECTO DE LA ADICIÓN DE CENIZAS DE CENICERO DE BIOMASA PROCEDENTES DE PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE ENERGÍA EN LA ESTRUCTURA DEL GEL C-S-H FORMADO EN LA HIDRATACIÓN DE NUEVOS ECO-CEMENTOS

7.1. RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales suplementarios cementantes (SCMs) en el diseño de nuevos eco-cementos suscita un gran interés tanto en la comunidad científica como en sector industrial, ya que el sector cementero se encuentra sometido a grandes presiones en materia de políticas medioambientales al tratarse de una industria que consume grandes volúmenes de materias primas y emite elevados volúmenes de gases de efecto invernadero. En el presente capítulo se estudió la hidratación de diferentes eco-cementos, elaboradas con una sustitución parcial del cemento portland ordinario (OPC) por un 20 wt% de residuos de biomasa (cenizas de cenicero de biomasa, BBA), procedentes de tres plantas de producción de energía eléctrica. Los resultados obtenidos indican que con la adición de estas BBA se obtienen grados de hidratación similares a las pastas puras de OPC, con formación de geles C-S-H de longitud media de cadena ligeramente superior y relación Al/Si similar. Además, todas las pastas con BBA presentan una menor cantidad de CH y una mayor cantidad de gel C-S-H que la esperada por efecto de una simple dilución respecto a la pasta de OPC, poniendo de relieve la actividad puzolánica de las BBA.

7.2. ESTADO DEL ARTE

El estudio de la adición de diversos materiales suplementarios cementantes (SCMs) al cemento (OPC) es de gran interés a nivel mundial, debido a que el empleo de estos SCMs permite reducir el consumo de recursos naturales, reutilizar los residuos o subproductos industriales como materias primas secundarias, así como disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera durante la fabricación del clínker. Estas actuaciones, se encuentran en consonancia con las políticas europeas de desarrollo sostenible (directiva europea 2008/98/CE (European Commission 2008)) que intentan mitigar la generación de residuos ya sea en base a la prevención (menor generación) así como en la reutilización y reciclado de los mismos.

Actualmente, la mayor parte de la producción de cemento incluye algún tipo de SCMs (sola o mezcladas), ya sea ceniza volante, humo de sílice, puzolanas naturales o calcinadas, escoria de horno alto y caliza, recogidos en la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011). Sin embargo, en los últimos años existe un incremento importante en la búsqueda de nuevos SCMs alternativos, como por ejemplo, la nanosílice (Jamsheer et al. 2018), los residuos de la construcción y demolición (Medina et al. 2016b), material cerámico (Lavati et al. 2009; Medina et al. 2016a), residuos de la industria ornamental (Mashaly et al. 2018; Medina et al.

2017a), arcillas (Danner et al. 2018; Frías Rojas 2006), etc. En los últimos años, especial atención se está mostrando en la investigación de residuos agroindustriales como SCMs, ya que aproximadamente 140 billones de toneladas de biomasa son producidas en el mundo a partir de la agricultura (Martirena and Monzó 2018). Concretamente, el mayor interés se ha centrado en la calcinación a diferentes temperaturas de diversos residuos de biomasa (principalmente las cenizas de la caña de azúcar, cáscara de arroz, y en menor medida el bambú (Cordeiro and Kurtis 2017; Frías et al. 2012; Morales et al. 2009)) a escala de laboratorio y muy minoritariamente en el estudio de residuos procedentes de plantas de obtención de energía y/o calor (generalmente aquellas plantas que usan biomasa del olivo (Fernández-Pereira et al. 2011)).

Fundamentalmente, los trabajos existentes en la bibliografía sobre cenizas de biomasa se han focalizado en el estudio de las propiedades: i) químicas (composición química y mineralógica) (Medina et al. 2017b; Ribeiro et al. 2017; Vassilev et al. 2010); ii) físicas (distribución de tamaño de partícula, superficie específica de BET, finura de Blaine, etc.) (Tarelho et al. 2015) y iii) mecánicas (resistencia a compresión en morteros y hormigones, resistencia).

Respecto a las propiedades químicas se pueden extraer como principales conclusiones que: i) el porcentaje de SiO_2 de biomasa tipo madera y leñoso es menor, el de CaO mayor y el de K_2O menor que para herbácea y agrícola, mientras que el contenido de Al_2O_3 entre ambos tipos de biomasa es similar (aprox. 5.1% y 3.7% para el primer y segundo tipo de biomasa, respectivamente) (Vassilev et al. 2010); ii) la suma de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 para biomasa herbácea y agrícola suele ser mayor del 70% de acuerdo a la bibliografía mostrada (Martirena Hernández et al. 1998; Medina et al. 2017b; Vassilev et al. 2010) y menor del 70 % para biomasa leñosa y madera, siendo esta suma $\geq 70\%$, condición necesaria entre otras para que estas cenizas de biomasa puedan ser consideradas como puzolanas según la norma ASTM C618-19 (ASTM International 2019). Sin embargo, en muy pocos estudios (Medina et al. 2017b) se indica la cantidad de SiO_2 reactiva de las cenizas de biomasa, siendo necesario un valor $\geq 25\%$ según la norma UNE EN 197-1 (UNE 2011) para que pudieran ser consideradas como puzolanas. En cuanto a las propiedades físicas, existe un rango muy variable dependiendo del tipo de ceniza de biomasa, encontrándose valores del tamaño medio de partícula entre $5.0 \mu\text{m} - 10.0 \mu\text{m}$ y entre $29.0 \mu\text{m} - 45.0 \mu\text{m}$ para la ceniza de la cáscara de arroz y ceniza de mazorca de maíz, respectivamente (Aprianti et al. 2015) por ejemplo. El tipo de tecnología aplicada en la planta de producción de energía es también un factor determinante en las propiedades físicas de las cenizas de biomasa, en general para sistemas de combustión de lecho fijo, como en las parrillas vibratorias, la mayor fracción de cenizas producidas corresponde con las cenizas de cenicero mientras que para la combustión en lecho fluidizado son las cenizas volantes (Modolo et al. 2014; Tarelho et al. 2015), siendo generalmente de mayor tamaño las primeras. Concretamente en plantas que emplean como tecnología la combustión en lecho fluidizado, donde se pueden recoger cenizas de biomasa de tipo cenicero y volantes procedentes del super-calentador a los precipitadores

electrostático, observándose que el tamaño medio de partícula disminuye desde las cenizas de cenicero a las cenizas volantes del precipitador electrostático (Tarelho et al. 2015).

Respecto a las propiedades mecánicas se ha observado que las resistencias a compresión a 28 días de morteros con sustituciones de cemento entre 6% - 20% de diferentes cenizas de biomasa (cáscara de arroz, mazorca de maíz, caña de azúcar, paja de trigo, serrín, etc.) se encuentra en el rango de 18 MPa a 103 MPa (Madani Hosseini et al. 2011). En el caso de cenizas de caña de azúcar y cáscara de arroz que son las más estudiadas, la tendencia general observada es un incremento de la resistencia a compresión para porcentajes comprendidos entre 10%-30% y 5%-30% respectivamente (Paris et al. 2016). En cambio, para el caso de las cenizas de biomasa procedentes de plantas de producción de energía y/o calor se observan en general resistencias a compresión similares respecto al OPC cuando se emplean porcentajes de ceniza de biomasa procedente de residuos leñosos y forestales $\leq 10\%$ y peores para porcentajes superiores (Cheah and Ramli 2011; Rajamma et al. 2009).

En este escenario, indicar que en la actualidad existe una laguna científica en el conocimiento del efecto que ejercen estas BBA en la hidratación del cemento, principalmente en la hidratación de las fases anhídras del cemento (alita y belita) así como en las modificaciones de las fases hidratadas, no existiendo en la literatura ningún trabajo previo que trate esta temática. Fundamentalmente, la estructura del gel C-S-H puede verse modificada por la incorporación de las BBA, siendo este gel C-S-H el principal producto de hidratación del cemento, la principal fase de unión (conglomerante) en pastas de OPC endurecidas y hormigones, la cual contribuye significativamente a las propiedades físicas, químicas y mecánicas.

El objetivo de este capítulo consiste en estudiar las modificaciones de la estructura del gel C-S-H obtenido de la hidratación de un cemento portland gris por efecto de la adición de cenizas de cenicero de biomasa procedentes de tres plantas de producción de energía, las cuales fueron obtenidas de la incineración de biomasa herbácea o de biomasa herbácea más forestal. Adicionalmente, se llevó a cabo la monitorización del grado de hidratación del OPC y de las fases belita y alita por efecto de las mismas. Para ello se emplearon las siguientes técnicas instrumentales: espectroscopia de resonancia magnética nuclear en ángulo mágico de ^{29}Si (^{29}Si MAS NMR), análisis térmico diferencial (DTA), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopia electrónica de barrido con análisis cuantitativo de elementos por energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX).

7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1. Estudio de las BBA de partida y de los eco-cementos con BBA anhídras por ^{29}Si MAS NMR

Los espectros de ^{29}Si MAS NMR de las tres BBA (S1, S2 y S3) se muestran en la Figura 7.1, observándose en la misma que todos los espectros son muy anchos con resonancias poco resueltas en un amplio rango de ppm, lo que indica una distribución heterogénea de los átomos de silicio, característica de compuestos

muy poco cristalinos o amorfos. Concretamente, el rango espectral (en ppm) que ocupa la S1 y la S2 es del orden de 40 ppm, mientras que para la S3 es aún mayor de aproximadamente de 50 ppm. Este amplio rango espectral ocupado por las BBA también ha sido observado en los espectros de ^{29}Si tanto de SCMs estandarizados: ceniza volante procedente de la combustión de carbón (p.ej. -80 ppm a -125 ppm (Bernal et al. 2013; Brunet et al. 2010; Gao et al. 2017; Peng et al. 2015)), escoria granulada de alto horno (-55 ppm a -95 ppm (Brunet et al. 2010; Gao et al. 2017)), y puzolanas naturales (p.ej. -80 ppm a -115 ppm (Scrivener et al. 2015)), como los SCMs no normalizados: cenizas volcánicas naturales (p.ej. -65 ppm a -100 ppm (Kupwade-Patil et al. 2018)) y el metacaolín (p.ej. -75 ppm a -120 ppm (Dai et al. 2014; Duxson et al. 2005; Frías et al. 2013)), en los que se puede apreciar que estas adiciones cubren un rango espectral de más de 30 ppm. Sin embargo, las resonancias de ^{29}Si de humo de sílice y la nanosílice cubren rangos espectrales pequeños (-100 ppm a -125 ppm (Johansson et al. 1999; Scrivener et al. 2015)).

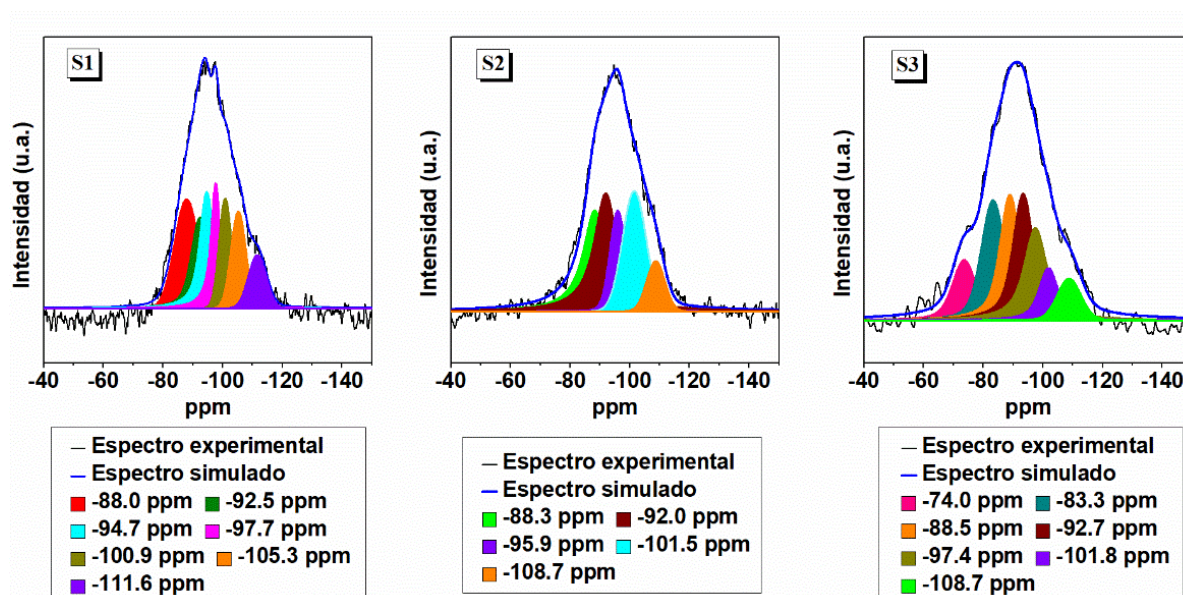


Figura 7.1. Espectros de ^{29}Si MAS NMR de las tres BBA anhidras (S1, S2 y S3 de izquierda a derecha, respectivamente)

La simulación de los espectros experimentales de ^{29}Si de las BBA, se realizaron mediante la deconvolución de los mismos usando varios picos. En el caso de la S1 fueron usados 6 picos hacia: -88.0 ppm, -92.7 ppm, -96.2 ppm, -99.6 ppm, -104.4 ppm y -111.4 ppm (ver Figura 7.1). Para la S2 también fueron necesarios 6 picos alrededor de -88.1 ppm, -92.0 ppm, -95.8 ppm, -101.2 ppm, -107.6 ppm y -111.7 ppm. Por último, el espectro de ^{29}Si de la muestra S3 fue deconvolucionado con 8 picos a aprox. -74.0 ppm, -83.3 ppm, -88.5 ppm, -92.7 ppm, -97.4 ppm, -101.8 ppm y -108.7 ppm. Estos desplazamientos químicos informan sobre los entornos de los tetraedros de SiO_4^{4-} que forma el esqueleto de los silicatos y aluminosilicatos, ya que los desplazamientos químicos de ^{29}Si son muy sensibles al número y tipo de T-átomos (T= Si ó Al) conectados a otro tetraedro SiO_4 (Engelhardt 1989). Desplazamientos a campo alto (i.e. desplazamientos a valores más negativos) se producen con el incremento del número de uniones SiOT formadas por un

tetraedros de SiO_4^{4-} dado (representa el grado de polimerización de los SiO_4^{4-}) mientras que desplazamientos a campo bajo (i.e. desplazamientos a valores menos negativos) se producen por la sustitución de Si por Al en la segunda esfera de coordinación del átomo central de silicio con un número de uniones SiOT dado (grado de sustitución de tetraedros de Al) (Engelhardt 1989). Los rangos típicos de los desplazamientos químicos de ^{29}Si han sido establecidos a partir de la medida de los desplazamientos químicos de diferentes silicatos y aluminosilicatos (Engelhardt 1989; Magi et al. 1984).

La asignación de cada señal observada en los espectros de ^{29}Si es compleja debido al solapamiento entre las mismas. En general, las señales de ^{29}Si presentes en el amplio rango espectral ocupado por los SCMs se asignan de forma genérica a unidades $Q^2 - Q^4$ (Scrivener et al. 2015) o unidades $Q^4(\text{mAl})$ (Gao et al. 2017) o unidades $Q^1 - Q^4$ con diferentes grados de sustitución de Al (Hollanders et al. 2016). Ahora bien, todas las muestras presentan señales por encima de -106 ppm que son características de tectosilicatos, unidades Q^4 , como el cuarzo (alrededor de -108 ppm), cristobalita (-111 ppm) (Engelhardt and Michel 1987; Klinowski 1984) y sílice amorfa (-109 ppm a -112 ppm (Jaymes et al. 1996; Lothenbach et al. 2012; Saez del Bosque et al. 2013)). Concretamente, para la muestra S2 y S3 se han utilizado en la deconvolución picos correspondientes al cuarzo y a la cristobalita; mientras que para la muestra S1 sólo el de la cristobalita, en concordancia con los datos experimentales observados previamente por XDR (Medina et al. 2017b). Además, la muestra S3 que es más cristalina y cuya composición mineralógica estudiada previamente por XRD (Medina et al. 2017b) indica que está compuesta por mullita y algún feldespato, alguna de las señales observadas en el espectro de ^{29}Si también pueden deberse a unidades $Q^4(\text{mAl})$ de la mullita. Concretamente para la mullita se han reportado en la bibliografía, desplazamientos químicos teóricos alrededor de -82 ppm, -87 ppm, -90 ppm y -94 ppm, los cuales pueden variar ligeramente en función de las condiciones de síntesis de esta fase y de la relación Si/Al de la misma (Jaymes et al. 1996; Schneider et al. 1992). De modo que el pico a -83 ppm, que sólo está presente en la S3, se podría deber a la mullita.

En la Figura 7.2 se presentan los espectros de ^{29}Si del OPC y de los nuevos cementos binarios anhidros (OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3) mostrándose los picos utilizados en la deconvolución del espectro experimental para la simulación del espectro total, el espectro simulado del OPC y el espectro simulado de cada una de las adiciones. En todos los espectros, se observan las señales típicas de los silicatos del cemento (alita y belita), una señal hacia -71.4 ppm característica de belita (Cong 1993; Grimer 1985) y varias señales entre -68 ppm y 76 ppm correspondientes a la alita (Hjorth 1988). En el caso de los cementos con BBA, se observa un conjunto de señales entre -80 ppm y -120 ppm para la S1 y S2 y entre -65 ppm y -115 ppm para S3.

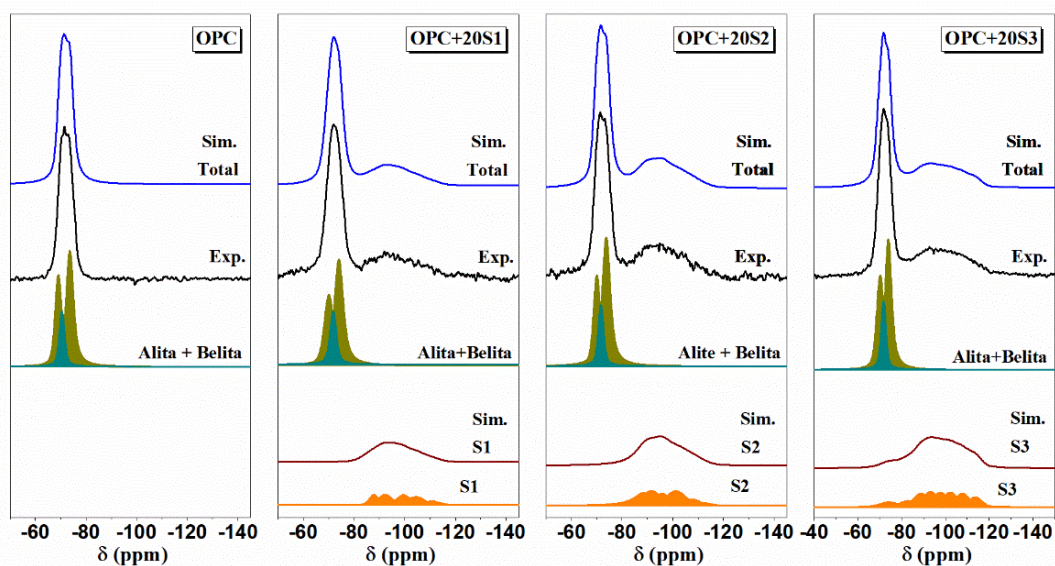


Figura 7.2. Espectros de ^{29}Si MAS NMR de los eco-cementos con BBA y del OPC anhidro (Espectros Experimentales - Exp.; Espectros simulados – Sim. Total). [Los picos empleados en la deconvolución de cada una de las fases son mostrados abajo. La simulación. La simulación de cada una de las adiciones es mostrada en la parte inferior de la figura (Sim. S1, S2 y S3, respectivamente)]

Los porcentajes molares de alita obtenidos de la deconvolución de los espectros de ^{29}Si fueron: 83.87%, 57.73%, 53.81% y 25.22% para OPC, OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3, respectivamente. Para la belita de: 16.13%, 15.38 %, 10.54% y 61.00%, respectivamente. Por último, para la adición de: 26.89%, 26.89% y 25.22% para OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3, respectivamente. En base a estos datos, se obtiene que la relación belita/alita (b/a) molar es de 0.22, 0.20 y 0.22 para OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3, respectivamente, valores similares al OPC que es 0.19, lo cual indica un buen ajuste de la deconvolución. Adicionalmente, esta relación b/a de las pastas con adición es similar (0.25) a la mostrada en la hidratación de un CEM V (escoria de horno alto y cenizas volantes pulverizadas) (Brunet et al. 2010). Esta relación b/a es menor que la obtenida por Bogue, en consonancia con otros estudios que han indicado que en el cálculo de la composición mineralógica por Bogue se sobreestima el contenido de belita y se subestima el de alita (Brunet et al. 2010; Skibsted 1995).

7.3.2. Estudio de la hidratación de los nuevos eco-cementos con BBA por ^{29}Si MAS NMR

El principal producto de hidratación de una pasta de cemento es el silicato cálcico hidratado (conocido como gel C-S-H) que se caracteriza por ser pobremente cristalino o amorfo con una estructura que se asemeja a la de la tobermorita (silicato cálcico hidratado cristalino), la cual presenta una estructura tipo sándwich que consiste en una capa principal y una intercapa. La capa principal está formada por una capa central de óxido de calcio bordeada por ambos lados por cadenas infinitas de tetraedros de SiO_4^{4-} , donde cada tetraedro de SiO_4^{4-} está unidos según el patrón tipo dreierkette que consiste en intervalos de repetición cada tres tetraedros. Dos de los tres tetraedros están unidos y se denominan tetraedros

pareados, estos tetraedros comparte átomos de oxígeno con la lámina o capa de Ca-O. El tercer tetraedro actúa de puente o unión entre dos tetraedros pareados y es denominado como tetraedro puente (Richardson 2004). Sin embargo, en el gel C-S-H las cadenas de silicato no son infinitas, sino que cumplen la regla de $3n-1$ (n = número entero) por omisión de algunos de los tetraedros puente (Richardson 1999) y además la estructura del gel puede incorporar aluminio, ocupando éste los tetraedros puente (Richardson et al. 1993). Las modificaciones de la estructura del gel C-S-H formado en la hidratación del OPC con adición de BBA (S1, S2 y S3) se muestra en la Figura 7.3.

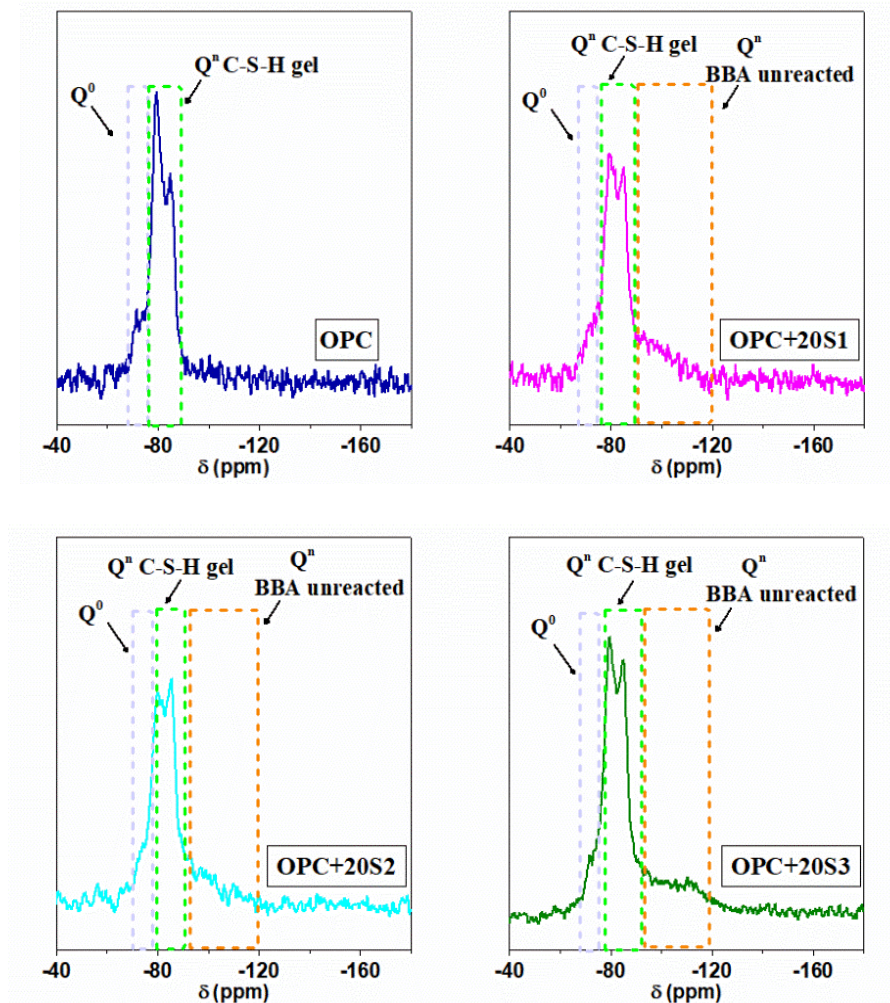


Figura 7.3 Espectros de ^{29}Si MAS NMR de las pastas de OPC y de los nuevos eco-cementos con BBA (S1, S2 y S3) hidratados a 180 días

Los espectros muestran una intensidad muy baja en el rango de -68 ppm a -76 ppm de las señales asociadas a las unidades Q^0 de las fases silicato (belita y alita) presentes en el cemento sin reaccionar de acuerdo a la bibliografía (Cong 1993; Grimer 1985; Hjorth 1988), señaladas en la figura con un marco de color cian. Las señales del gel C-S-H formado aparecen a campo más bajo que las del cemento sin reaccionar (entre -78 ppm a -86 ppm), señaladas en la Figura 7.3 con un marco verde. Concretamente, se puede observar una señal a -79 ppm característica de las unidades Q^1 (tetraedros de final de cadena o

dímeros) y otra hacia -85 ppm debida a unidades $Q^2(0Al)$ (tetraedros de silicio de mitad de cadena donde el tetraedro vecino está ocupado por otro silicio) (Barnes 1985; Richardson 1999). La señal entre -81 ppm a -82 ppm del gel C-S-H debida a las unidades $Q^2(1Al)$ y asociada a tetraedros de mitad de cadena donde uno de los tetraedros adyacentes está ocupado por aluminio (Faucon 1999; Richardson et al. 1993), no se distingue claramente en estos espectros, pero es necesaria para la obtención de una buena simulación del espectro experimental de ^{29}Si MAS NMR por deconvolución en la zona correspondiente al gel C-S-H. Además, diversos autores (Richardson 1992; Taylor et al. 2010) han indicado la presencia del aluminio en la composición del gel C-S-H mediante el estudio de microscopía electrónica de transmisión con espectroscopia de energías dispersivas (TEM/EDX). Finalmente, se observa una señal ancha correspondiente a las BBA que quedan sin reaccionar (señaladas con marco de color naranja en la Figura 7.3).

El porcentaje de cada unidad Q^n presente en las pastas con y sin adición de BBA fue determinado mediante la deconvolución de los espectros de ^{29}Si , tal y como se describió en el capítulo 3. A modo de ejemplo se muestra la deconvolución del espectro de ^{29}Si de la pasta de OPC+20S2 en la Figura 7.4.

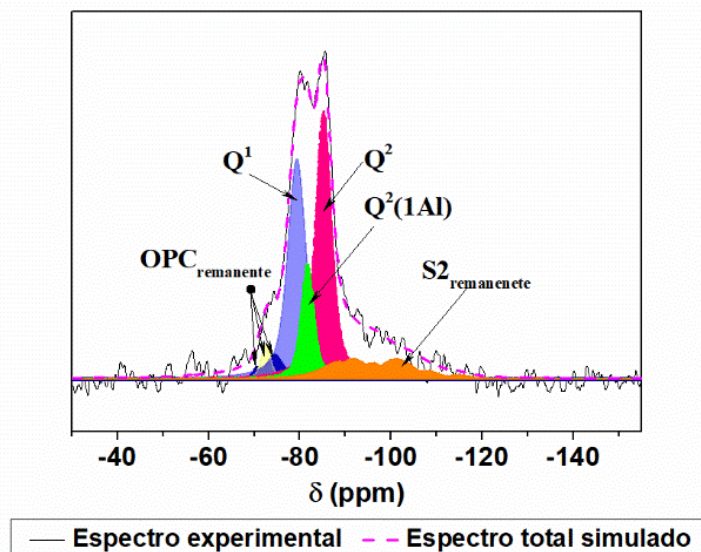


Figura 7.4 Deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS NMR de la pasta OPC+20S2 a 180 días

En la Tabla 7.1 se puede observar que las pastas que incorporan BBA presentan menor porcentaje de unidades Q^1 , alrededor de un 10% menor, mientras que el porcentaje de unidades $Q^2(0Al)$ y $Q^2(1Al)$ es similar. A partir de estas unidades Q^n fue calculada la longitud media de cadena de los aluminosilicatos (llamada como longitud de cadena media, MCL), según la Ecuación 7-1 (Richardson 1999) y la longitud media de cadena únicamente de los tetraedros de silicato (MCL_{Si}) fue determinada según la Ecuación 7-2.

$$MCL = \frac{2}{\left(\frac{Q^1}{Q^1 + Q^2(0AI) + \frac{3}{2}Q^2(1AI)} \right)} \quad \text{(Ecuación 7-1)}$$

$$MCL_{Si} = \frac{2}{\left(\frac{Q^1 + Q^2(1AI)}{Q^1 + Q^2(0AI) + Q^2(1AI)} \right)} \quad \text{(Ecuación 7-2)}$$

Tabla 7.1. Porcentaje de unidades Q^n obtenida por deconvolución de los espectros de ^{29}Si MAS NMR de las pastas a 180d

Muestra		OPC	OPC+20S1	OPC+20S2	OPC+20S3
Fases remanentes sin reaccionar	Alita + Belita (Q^0)	11.08	8.90	5.99	6.22
	BBA (Q^n)	-	16.68	20.68	25.28
Gel C-S-H	Q^1	41.07	30.95	29.77	29.07
	$Q^2(1AI)$	15.60	13.47	11.21	12.78
	$Q^2(0AI)$	32.25	30.00	32.35	26.64

En cuanto a la longitud media de la cadena a 180 días, para el OPC fue de 4.71, valor similar al encontrado por otros autores para pastas de cemento blanco (WPC) (Andersen et al. 2004; Saez del Bosque et al. 2014). Para las pastas con BBA se obtiene MCL similares para las tres BBA (5.24, 5.30 y 5.15 para OPC+20S1, OPC+20S2 y OPC+20S3, respectivamente), siendo estos valores superiores respecto al OPC (incremento de aproximadamente 0.1%). Este resultado indica que estas adiciones contribuyen a la formación de geles más polimerizados debido a la actividad puzolánica mostrada previamente por estas adiciones en un trabajo previo (Medina et al. 2017b). Otros autores, que han estudiado la hidratación a 28 días de un CEM V formado por escoria de horno alto (22%) y cenizas volantes pulverizadas (23%) y $w/c = 0.3$, han obtenido los porcentajes de Q^1 , $Q^2(1AI)$, Q^2_p (tetraedro puente) y Q^2 , a partir de los cuales se ha podido calcular la MCL (10.1), siendo este valor muy superior a la que presentan estos nuevos cementos con BBA (Brunet et al. 2010). En el caso del estudio de otras adiciones como metacaolín (MK), se han observado MCL también superiores, así algunos autores han encontrado MCL de 11.0 en pastas de WPC+20 wt% de MK a los 28d (Love et al. 2007), y de 7.57 para pastas de WPC+25 wt% de MK a 180d ($w/s = 0.5$ y 20°C) (Dai et al. 2014). Para el caso del humo de sílice (SF), se han encontrado MCL superiores, de 6.6, a edades inferiores (28 d) cuando se emplea una suspensión acuosa de humo de sílice que ha sido sometida a ultrasonidos en un 10% ($w/s=0.5$) (Rodríguez Erich et al. 2012). Algunos autores (Al-Dulaijan Salan et al. 1990) han encontrado una relación entre la resistencia mecánica y la MCL, registrando mayores resistencias mecánicas para geles C-S-H con mayor relación Q^2/Q^1 (mayor MCL).

Los valores de MCL_{Si} fueron 3.35, 3.58, 3.27 y 3.14 para las pastas de OPC+20S1, OPC+20S2, OPC+20S3 y OPC, respectivamente. Este valor es similar al mostrado por MCL de pastas de C_3S en las que el gel C-S-H

está libre de Al (Brough et al. 1994; Sáez del Bosque et al. 2013), este hecho ha sido observado previamente por Richardson et al. (Richardson et al. 2016) en el estudio de la hidratación de WPC y WPC+30% cenizas de combustible pulverizado de bajo contenido en calcio. La relación Al/Si del gel, fue calculada también a partir de los datos de NMR usando la Ecuación 7-3. Se observan relaciones Al/Si similares para todas las muestras (0.090, 0.076, 0.093, y 0.088 para OPC+20S1, OPC+20S2, OPC+20S3 y OPC, respectivamente). Esta relación Al/Si para el OPC se encuentra en consonancia con la reportada en (Sáez del Bosque 2010) y es ligeramente superior a la mostrada en otros estudios de hidratación de cemento blanco entre 180 días y 210 días (0.045 a 0.061) (Andersen et al. 2004; Skibsted and Andersen 2012). No obstante, la relación Al/Si obtenida por SEM/EDX para la pasta de OPC sin adición es de 0.11 ± 0.01 , similar a la obtenida por ^{29}Si MAS NMR. Además, la relación Al/Si de las pastas con BBA obtenida por SEM/EDX (0.12 ± 0.03 , 0.09 ± 0.02 , 0.11 ± 0.02 para S1, S2 y S3, respectivamente) también es similar a la encontrada por ^{29}Si MAS NMR.

$$Al/Si = \frac{\frac{1}{2}Q^2(1Al)}{(Q^1 + Q^2(0Al) + Q^2(1Al))} \quad \text{(Ecuación 7-3)}$$

El cálculo del grado de hidratación (DOH) de cada una de las fases que conforman el sistema (alita, belita y S1, S2 y S3, respectivamente) se realizó de acuerdo a la Ecuación 7-4 que ha sido previamente usada por otros autores (Dai et al. 2014). Para el cálculo del grado de hidratación de alita + belita (DOH_{A+B}), esto es, el grado de hidratación del OPC se utilizó la Ecuación 7-5.

$$DOH(\%) = \left\{ 1 - \left(\frac{AQ_{fase}^n(t)}{AQ_{fase}^n(t=0)} \right) \right\} \times 100 \quad \text{(Ecuación 7-4)}$$

$$DOH_{A+B}(\%) = \left\{ 1 - \left(\frac{AQ_{Alite}^0(t) + AQ_{Belite}^0(t)}{AQ_{Alite}^0(t=0) + AQ_{Belite}^0(t=0)} \right) \right\} \times 100 \quad \text{(Ecuación 7-5)}$$

Donde $AQ_{fase}^n(t)$ = área correspondiente a la suma de todas las señales Q^n a tiempo t (en este caso 180 días) de cada una de las diferentes fases (alita, belita o BBA), respectivamente en las pastas de los diferentes cementos (OPC, OPC+20S1, OPC+20S2, y OPC+20S3) y $AQ_{fase}^n(t=0)$ = área correspondiente a la suma de todas las señales Q^n a tiempo cero ($t=0$) de cada una de las diferentes fases que componen los diferentes cementos anhidros.

En la Figura 7.5 se muestra los resultados de DOH y DOH_{A+B} de las diferentes pastas a los 180 días, observándose que el DOH_{A+B} es similar para todas las pastas ($\sim 90\%$), de manera que la sustitución de cemento por las BBA no afecta la hidratación del cemento. Además, este DOH se encuentra dentro del rango típico para la hidratación de un cemento comercial a largas edades ($\sim 88\% - 96\%$ (Dai et al. 2014; Taylor et al. 2010)). También se observa un mayor grado de hidratación de la alita respecto a la belita para todas las pastas, en consonancia con la mayor velocidad de hidratación de la alita respecto a la belita. A su vez, indicar que la incorporación de cualquiera de las BBA no modifica la hidratación de la alita o la belita a largas edades donde prácticamente ha reaccionado todo el cemento. En cuanto al DOH de las BBA,

se ha observado grados de hidratación que no son elevados, cercanos al 50%, inferiores a los mostrados por otras adiciones como el MK, que muestra DOH elevados desde edades inferiores (~81% – 88% a los 28d (Dai et al. 2014; Love et al. 2007)) y manteniéndose estos mismos DOH a mayores edades (~89% a los 180 d (Dai et al. 2014)) para pastas de WPC+20 wt% MK). Sin embargo, este grado de hidratación de las BBA es similar al mostrado por adiciones como cenizas volantes pulverizadas (26 %) o escoria de horno alto (35% – 48%) en la hidratación de un CEM V a 1 año con una relación w/c = 0.3-0.4, respectivamente (Brunet et al. 2010) o escoria granulada de alto horno (GGBS) en la hidratación de un OPC+25% GGBS a 20 años (67%) (Taylor et al. 2010).

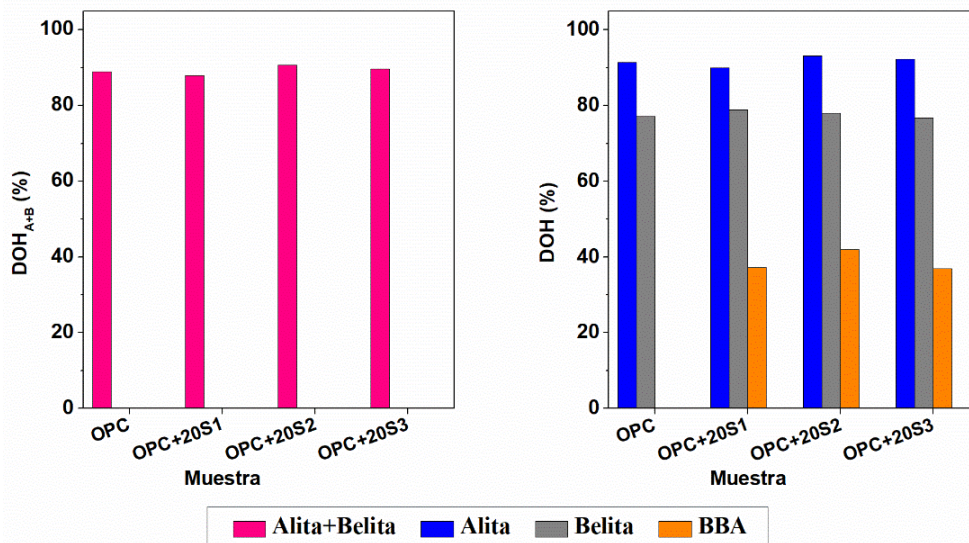


Figura 7.5. Grado de hidratación obtenido por ^{29}Si MAS NMR de los nuevos eco-cementos con BBA y del OPC hidratados a 180 días

7.3.3. Estudio de la nanoestructura del C-S-H en base a los modelos de Richardson y Groves

La relación Ca/Si obtenida por SEM/EDX del C-S-H de los diferentes cementos estudiados en este trabajo respecto al recíproco de la MCL se recoge en la Figura 7.6. En la misma, se muestra la evolución de la relación Ca/Si con el recíproco de la MCL para estructuras tipo tobermorita (T) y tipo jenita (J) con diferentes grados de protonación (mínimo: w/n=0, intermedio: w/n=1 y máximo: w/n=2) y sin sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} , de acuerdo a los modelos propuestos por Richardson and Groves (Richardson 2004; Richardson and Groves 1992), siendo el caso del grado de protonación intermedio igual al modelo propuesto previamente por Taylor (Taylor 1986).

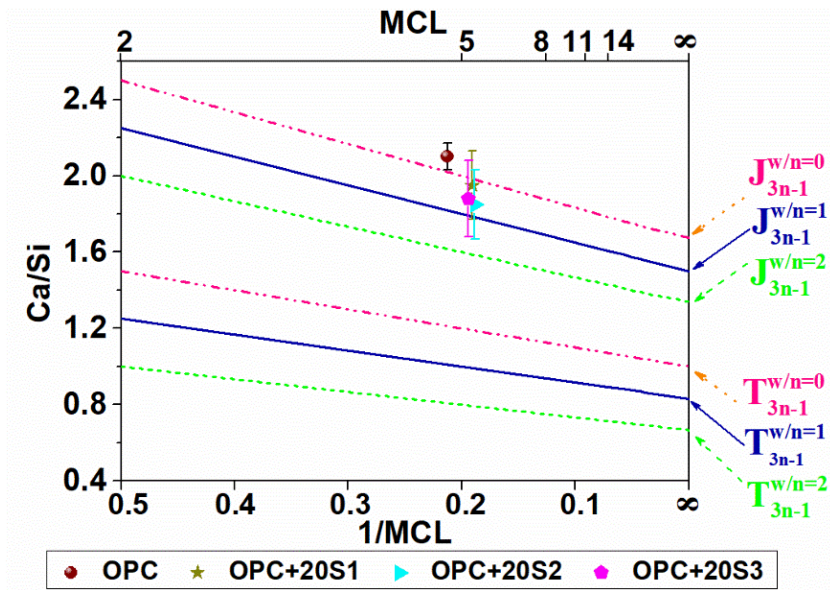


Figura 7.6. Relación Ca/Si frente al recíproco de la MCL de los nuevos eco-cementos con BBA y del OPC hidratados 180d y variación de la relación Ca/Si con el recíproco de la MCL para las unidades estructurales presentes en el modelo de Richardson and Groves (Richardson 2004; Richardson and Groves 1992)

A partir de estos datos de SEM/EDX (Ca/Si) y los obtenidos por ²⁹Si MAS NMR (MCL y Al/Si), se puede establecer la fórmula química estructural que representa el promedio de las unidades en el C-S-H en términos de unidades T/J, de acuerdo a los modelos propuestos por Richardson and Groves (Richardson 2004; Richardson and Groves 1992; Richardson and Groves 1993), en los que ya no solo se considera diferentes grados de protonación sino que además, se incluye la posibilidad de la incorporación del Al³⁺ como sustituto del Si⁴⁺. Los valores de las variables utilizadas en estos modelos para el gel C-S-H formado en estos nuevos eco-cementos son mostrados en la Tabla 7.2. En este caso, donde se observa relaciones Ca/Si altas (ver Figura 7.6), para el cálculo de las unidades estructurales promedio de C-S-H en términos de T/J se asume el mínimo grado de protonación (w/n=0) de las cadenas de aluminosilicatos y asimismo se asume que la sustitución del Si⁴⁺ por Al³⁺ es balanceada eléctricamente por iones Ca²⁺ únicamente, obteniéndose de este modo las fórmulas de las unidades estructurales del gel C-S-H para los diferentes eco-cementos estudiados (Tabla 7.3):

Tabla 7.2. Valores de las variables en el modelo de Richardson and Groves para C-S-H de los diferentes eco-cementos paste calculados usando los datos de NRM y SEM/EDX. Los valores de X y z corresponden con el mínimo grado de protonación (i.e. (w/n)_{min})

Variables modelos	Muestras			
	OPC+20S1	OPC+20S2	OPC+20S3	OPC
a	0.08	0.07	0.09	0.08
n	2.08	2.10	2.05	1.90

Tabla 7.2. (Continuación tabla página anterior)

Variables modelos	Muestras			
	OPC+20S1	OPC+20S2	OPC+20S3	OPC
y'	4.81	4.50	4.11	5.35
(w/n) _{min}	0	0	0	0
(w/n) _{max}	1.19	1.50	1.89	0.65
X	6.24	6.30	6.15	5.71
z	2.92	2.63	2.16	3.19

Tabla 7.3 Fórmulas de las unidades estructurales promedio del gel C-S-H para los diferentes eco-cementos estudiados de acuerdo al modelo T/J, asumiendo el mínimo grado de protonación (w/n=0) así como el balance de la carga eléctrica debido a la sustitución del Si⁴⁺ por Al³⁺ de las cadenas de aluminosilicatos se realiza únicamente por iones Ca²⁺

Cementos	Formula de las unidades estructurales del gel C-S-H
OPC+20S1	$\{Ca_{4.16}(Si_{0.92}Al_{0.08})_{5.24}O_{16.72}\} \cdot (OH)_{5.84} \cdot Ca_{5.21} \cdot mH_2O$
OPC+20S2	$\{Ca_{4.20}(Si_{0.93}Al_{0.07})_{5.30}O_{16.90}\} \cdot (OH)_{5.25} \cdot Ca_{4.91} \cdot mH_2O$
OPC+20S3	$\{Ca_{4.10}(Si_{0.91}Al_{0.09})_{5.15}O_{16.45}\} \cdot (OH)_{4.32} \cdot Ca_{4.43} \cdot mH_2O$
OPC	$\{Ca_{3.81}(Si_{0.92}Al_{0.08})_{4.71}O_{15.13}\} \cdot (OH)_{6.38} \cdot Ca_{5.28} \cdot mH_2O$

La estructura del gel C-S-H puede expresarse como el promedio de unidades tipo tobermorita junto con portlandita (T/CH), asumiendo el mínimo grado de protonación de las cadenas de aluminosilicatos (w/n=0) y el balanceo de carga se realiza únicamente por Ca²⁺ en la sustitución del Si⁴⁺ por Al³⁺, del mismo modo que en el caso de T/J, encontrándose las fórmulas para el gel C-S-H mostrada en la Tabla 7.4

Tabla 7.4. Fórmulas de las unidades estructurales del gel C-S-H para los diferentes eco-cementos estudiados de acuerdo al modelo T/CH, asumiendo el mínimo grado de protonación (w/n=0) así como el balance de la carga eléctrica debido a la sustitución del Si⁴⁺ por Al³⁺ de las cadenas de aluminosilicatos se realiza únicamente por iones Ca²⁺

Cemento	Fórmula unidades estructurales del gel C-S-H
OPC+20S1	$\{Ca_{6.24}(Si_{0.92}Al_{0.08})_{5.24}O_{16.72}\} \cdot Ca_{0.22} \cdot 2.92 Ca(OH)_2 \cdot mH_2O$
OPC+20S2	$\{Ca_{6.30}(Si_{0.93}Al_{0.07})_{5.30}O_{16.90}\} \cdot Ca_{0.19} \cdot 2.63 Ca(OH)_2 \cdot mH_2O$
OPC+20S3	$\{Ca_{6.15}(Si_{0.92}Al_{0.08})_{5.15}O_{16.45}\} \cdot Ca_{0.22} \cdot 2.16 Ca(OH)_2 \cdot mH_2O$

Tabla 7.4. (Continuación tabla página anterior)

Cemento	Fórmula unidades estructurales del gel C-S-H
OPC	$\{Ca_{5.71}(Si_{0.92}Al_{0.08})_{4.71}O_{15.13}\} \cdot Ca_{0.19} \cdot 3.19 Ca(OH)_2 \cdot mH_2$

Por tanto, ambos enfoques (modelo T/J o modelo T/CH) con mínimo grado de protonación pueden dar cuenta de los datos de las pastas con BBA, del mismo modo que encontró Taylor et al. (Taylor et al. 2010) para pastas de cemento con un 10 wt% o un 25 wt% de escoria granulada de horno alto hidratadas a 20 años. En cambio, para adiciones como el humo de sílice, Richardson (Richardson 2004) analizando los datos de Groves and Rodger (Groves and Rodger 1989) encuentra que estos nuevos eco-cementos se explican mejor con grados de protonación máximo ($w/n=2$) y unidades de T.

7.3.4. Estudio de hidratación de los nuevos eco-cementos con BBA por DTA / TGA / DTG

En la Figura 7.7 se muestra el DTA y DTG de las pastas con 0 y 20 wt% de BBA (S1, S2 y S3), observándose en todas las curvas del DTA y del DTG tres señales endotérmicas entre: i) 100 °C – 170 °C (máximos a 104 °C y 154 °C) asociados a la descomposición de la etringita y del gel C-S-H, principalmente (Tironi et al. 2014; Zhou and Glasser 2001); ii) 400 °C – 500 °C (máximo a 450 °C) debido a la deshidroxilación de la portlandita (Bhatty 1986; Pane and Hansen 2005) y iii) 500 °C – 775 °C (máximo 710 °C) debido a la descomposición de carbonatos (Pane and Hansen 2005) procedentes de una ligera carbonatación de la muestra durante su manipulación.

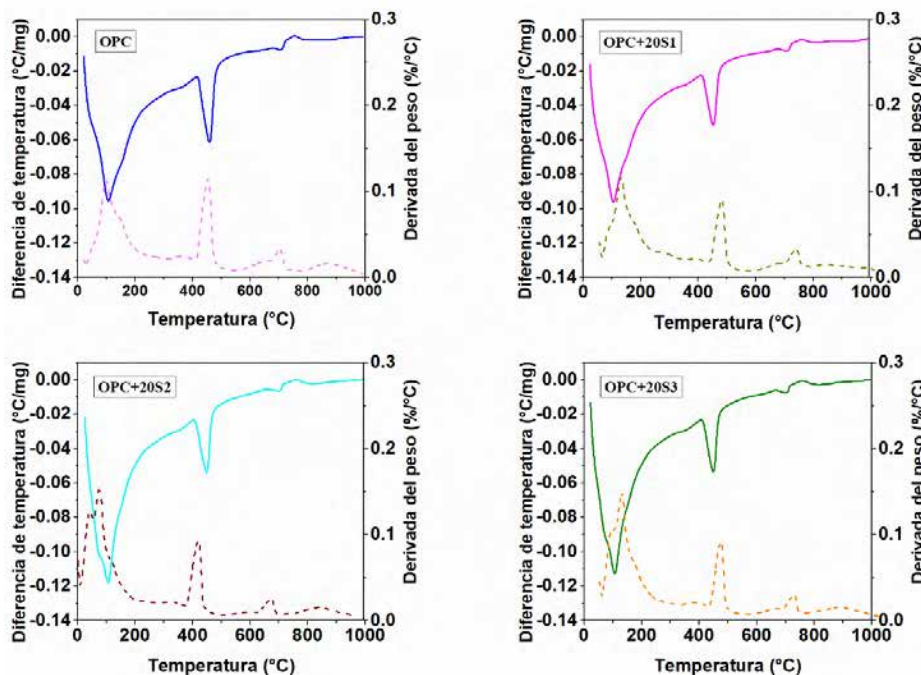


Figura 7.7. DTA y DTG de las pastas de OPC y de los nuevos eco-cementos con BBA (S1, S2 y S3) hidratados a 180 días (Línea sólida: DTA y Línea en guiones: DTG)

En la Tabla 7.5 se muestran las pérdidas de peso obtenidas de las curvas de TGA (Figura 7.8) en los rangos de temperatura identificados en las curvas DTG. En la misma, se puede observar que la pérdida de masa debida a la deshidroxilación de la portlandita es menor en todas las pastas con adición. Concretamente se observa una disminución de L_p respecto al OPC de 24.75%, 22.31% y 23.07% para S1, S2 y S3, respectivamente, descensos superiores al porcentaje de adición. La cantidad de CH esperada ($CH_{esperada}$) por un efecto de dilución si la adición fuera un material inerte correspondería con la cantidad de CH en el OPC multiplicada por 0.8, observándose que la relación $CH_{mezcla}/CH_{esperada}$ es menor que 1, y, por tanto, hay menos CH que la esperada en base a una simple dilución, como consecuencia de la actividad puzolánica de estas adiciones. Este concepto de $CH_{mezcla}/CH_{esperada}$ ha sido previamente aplicado en (Taylor et al. 2010), para pastas con escoria granulada de horno alto, donde también se observa que dicho valor es menor de 1.

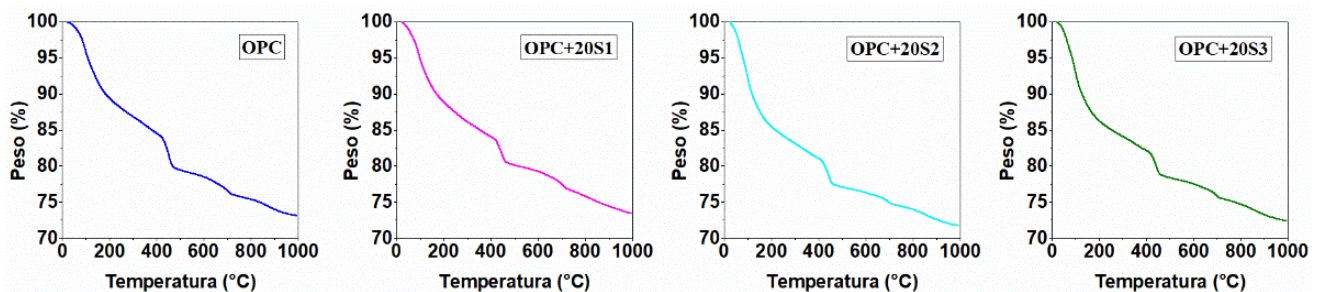


Figura 7.8. TGA de las pastas de OPC y de los nuevos eco-cementos con BBA (S1, S2 y S3) hidratados a 180 días

Tabla 7.5. Resultados de TG para las pastas de OPC con y sin adición de BBA

	OPC	OPC+20S1	OPC+20S2	OPC+20S3
Lp (wt%)	6.75	5.08	5.25	5.20
CH (wt%)	27.78	20.90	21.58	21.37
CH_{mezcla}/CH_{esperada}	1	0.94	0.97	0.96
L_{CSH-combined water} (wt%)	15.54	14.71	15.36	14.60
(CSH_{agua combinada}) mezcla / (CSH_{agua combinada}) esperada	1	1.18	1.23	1.17
Lt (wt%)	36.44	37.51	38.85	35.67
CSH_{H-agua} (wt%)	29.89	32.85	34.00	30.81
(CSH_{H-agua}) mezcla / (CSH_{H-agua}) esperada	1	1.37	1.42	1.29
<p><i>Nota.</i> - L_p = pérdida de masa debida a la descomposición de $Ca(OH)_2$ entre 400 °C y 500 °C; $CH = L_p \cdot (M_{CH}/M_{H_2O}) = L_p \cdot (74/18)$; CH = cantidad de $Ca(OH)_2$; $CH_{esperada} = \%CH_{OPC} \times$ fracción de OPC en la mezcla; $L_{CSH-agua combinada}$ = pérdida de masa debida a la descomposición del C-S-H entre 100 °C y 400 °C; Lt = pérdida de masa total a 1000 °C; $(C-S-H_{H-agua}) = Lt - L_p$; $(C-S-H_{H-agua})_{esperada} = (C-S-H_{H-agua})_{OPC} \times$ fracción de OPC en la mezcla</p>				

Por otro lado, aunque el gel C-S-H descompone hasta 1000 °C (Garbev et al. 2008), la mayor pérdida de masa ocurre entre ~100 °C y el principio de la descomposición de CH (Galan et al. 2012; Tironi et al. 2014), de modo que la cantidad de agua enlazada al gel C-S-H (llamada como C-S-H agua combinada en consonancia con (Galan et al. 2012)) se puede estimar a partir de la pérdida de masa entre 100 °C y 1000 °C (Galan et al. 2012). No obstante, se debe asumir que esta cantidad de gel C-S-H es una simplificación ya que por debajo de 100°C también se produce la descomposición del gel C-S-H, así como la descomposición de otros productos de hidratación como la etringita (Scrivener et al. 2015). Ahora bien, si se aplica el mismo concepto utilizado para la CH, a la cantidad de C-S-H_{agua combinada}, se puede obtener la relación $(\text{CSH}_{\text{agua combinada}})_{\text{mezcla}}/(\text{CSH}_{\text{agua combinada}})_{\text{esperada}}$, de manera que si el valor es menor de 1 hay menos C-S-H agua combinada que la esperada por un efecto simple de dilución y si es mayor de 1 hay mayor C-S-H agua combinada. En la Tabla 7.5, se observa que para todos los cementos con BBA, dicha relación es mayor de 1, de modo que se asume que hay mayor cantidad de C-S-H que en el OPC, poniendo de relieve la actividad puzolánica de estas adiciones que compensa el efecto de dilución, en consonancia con la menor cantidad de CH.

No obstante, hay otros autores (Georgescu and Badanoiu 1997); que prefieren estimar la cantidad de agua químicamente enlazada al gel C-S-H, como la pérdida de masa total al final del proceso de calcinación (en este caso 995 °C) menos la debida a la descomposición de la CH (llamado aquí como CSH_{H-agua} a esa diferencia de masas). En la Tabla 7.5 se observa que la relación $(\text{CSH}_{\text{H-agua}})_{\text{mezcla}}/(\text{CSH}_{\text{H-agua}})_{\text{esperada}}$ es mayor de 1 igual que ocurre para CSH_{agua combinada}, de modo que la pérdida de gel C-S-H como consecuencia de la sustitución de un 20 wt% de cemento por BBA (efecto dilución) es compensada por la formación de gel procedente de la reacción puzolánica de estas BBA.

7.4. CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones pueden ser extraídas de la influencia de la incorporación de las BBA en la hidratación del cemento y las modificaciones producidas en el gel C-S-H:

- Los espectros de ²⁹Si de las BBA son muy anchos con resonancias poco resueltas en un amplio rango de ppm, que indican una distribución heterogénea de los átomos de silicio, característica de compuestos muy poco cristalinos o amorfos, en similitud con otros SCMs.
- La hidratación de los nuevos eco-cementos en los que se ha sustituido un 20 wt% del cemento portland convencional por cada una de las BBA conduce a grados de hidratación similares al cemento patrón (OPC sin adición).
- La incorporación de estas BBA no produce modificaciones en la hidratación de la alita y la belita, observándose mayor grado de hidratación para la alita que para la belita, de igual manera que en la pasta de 100 % de OPC.
- El gel C-S-H de las pastas con adición de BBA está formado por unidades Q¹, Q² y Q²(1Al), del mismo modo que el formado en la hidratación del 100 % OPC, sin embargo, la relación Q²/Q¹ es mayor,

presentando porcentajes similares de $Q^2(1Al)$, lo cual se traduce en MCL ligeramente superiores para las pastas de diseñadas con los nuevos eco-cementos con BBA respecto al OPC.

- El empleo de estas BBA como SCMs no produce modificaciones en la relación Al/Si del gel C-S-H.
- Se puede considerar que el gel C-S-H consiste en capas interestratificadas de T-unidades/J-unidades con sustitución de Al y/o T-unidades/CH-estructura con mínimo grado de protonación.
- Todas las pastas con BBA presentan una cantidad de CH menor que la esperada por efecto de una simple dilución respecto a la pasta de OPC, poniendo de relieve la actividad puzolánica de las BBA.
- La relación $(CSH_{\text{agua combinada}})_{\text{mezcla}} / (CSH_{\text{agua combinada}})_{\text{esperada}}$ es mayor de 1, del mismo modo que la relación $(CSH_{\text{H-agua}})_{\text{mezcla}} / (CSH_{\text{H-agua}})_{\text{esperada}}$ de manera que se puede asumir que hay mayor cantidad de C-S-H en las pastas diseñadas con los nuevos eco-cementos respecto al OPC, poniendo de relieve la actividad puzolánica de estas adiciones (formación de gel procedente de la reacción puzolánica de las BBA) que compensa el efecto de dilución, en consonancia con la menor cantidad de CH.

7.5. REFERENCIAS

A

al-Dulaijan Salan, U., G. Parry-Jones, J. Al-Tayyib Abdul-Hamid And I. Al-Mana Abdulaziz. ^{29}Si Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrated Cement Paste and Mortar. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(3), 736-739.

Andersen, M. D., H. J. Jakobsen and J. Skibsted Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34(5), 857-868.

Aprianti, E., P. Shafigh, S. Bahri and J. N. Farahani Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. *Construction and Building Materials*, 2015, 74(0), 176-187.

ASTM International. ASTM C618-19. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. In.: American Society for Testing and Materials, 2019.

B

Barnes, J. R., Clague, D.H., Clayden, N.J., Dobson, C.M., Hayes, C.J., Groves G.W. and S.A. Rodger. Hydration of Portland cement followed by ^{29}Si solid-state NMR spectroscopy. *Journal of Material science Letters*, 1985, 4, 1293-1295.

Bernal, S. A., J. L. Provis, B. Walkley, R. San Nicolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson and J.S.J. van Deventer. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. *Cement and Concrete Research*, 2013, 53, 127-144.

Bhatty, J. I. Hydration versus strength in a portland-cement developed from domestic mineral wastes - a comparative-study. *Thermochimica Acta*, 1986, 106, 93-103.

Brough, A. R., C. M. Dobson, I. G. Richardson and G. W. Groves. In situ solid-state NMR studies of Ca_3SiO_5 : hydration at room temperature and at elevated temperatures using ^{29}Si enrichment. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(15), 3926-3940.

Brunet, F., T. Charpentier, C. N. Chao, H. Peycelon and A. Nonat. Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(2), 208-219.

C

Cheah, C. B. and M. Ramli. The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, 55(7), 669-685.

Cong, X., Kirkpatrick, R.J. ^{17}O and ^{29}Si MAS NMR study of b- C_2S hydration and the structure of calcium-silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23, 1065-1077.

Cordeiro, G. C. and K. E. Kurtis. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. *Cement and Concrete Research*, 2017, 97, 41-49.

D

Dai, Z., T. T. Tran and J. Skibsted. Aluminum Incorporation in the C-S-H Phase of White Portland Cement-Metakaolin Blends Studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(8), 2662-2671.

Danner, T., G. Norden and H. Justnes. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. *Applied Clay Science*, 2018, 162, 391-402.

Duxson, P., J. L. Provis, G. C. Lukey, F. Separovic and J. S. J. van Deventer. ^{29}Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels. *Langmuir*, 2005, 21(7), 3028-3036.

E

Engelhardt, G. Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 1989, 8(9), 343-347.

Engelhardt, G. and D. Michel. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. edited by E.J.W.A.S. JOHN WILEY AND SONS. Edtion ed. Chischester, UK: John Wiley and Sons, 1987.

European Commission. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste. In.: Official Journal of the European Union, 2008.

F

Faucon, P., A. Delagrave, J.C. Petit, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni. Aluminium incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 7796-7802.

Fernández-Pereira, C., J. A. De La Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva and Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 2011, 90(1), 220-232.

Frías, M., S. Martínez-Ramírez, T. Blasco and M. F. Rodríguez. Evolution of Mineralogical Phases by ^{27}Al and ^{29}Si NMR in MK- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ System Cured at 60°C . *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(7), 2306-2310.

Frías, M., H. Savastano, E. Villar, M. I. Sánchez De Rojas and S. Santos. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(9), 1019-1023.

Frías Rojas, M. Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60°C and 60 months of reaction. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(5), 827-831.

G

Galan, I., C. Andrade and M. Castellote. Thermogravimetric analysis for monitoring carbonation of cementitious materials Uptake of CO_2 and deepening in C-S-H knowledge. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 110(1), 309-319.

Gao, X., Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers. Apply ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR and selective dissolution in identifying the reaction degree of alkali activated slag-fly ash composites. *Ceramics International*, 2017, 43(15), 12408-12419.

Garbev, K., M. Bornefeld, G. Beuchle and P. Stemmermann. Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(9), 3015-3023.

Georgescu, M. and A. Badanoiu Hydration process in $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -silica fume mixtures. *Cement & Concrete Composites*, 1997, 19(4), 295-300.

Grimer, A. R., F. Von Lampe, M. Mägi and E. Lippman. High-resolution solid-state ^{29}Si NMR of polymorphs of Ca_2SiO_4 . *Cement and Concrete Research*, 1985, 15, 467-473.

Groves, G. W. and S. A. Rodger The hydration of C_3S and ordinary Portland cement with relatively large additions of microsilica. *Advances in Cement Research*, 1989, 2(8), 135-140.

H

Hjorth, J., J. Skibsted and H.J. Jakobsen. ^{29}Si MAS NMR studies of Portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction. *Cement and Concrete Research*, 1988, 18, 789-798.

Hollanders, S., R. Adriaens, J. Skibsted, Ö. Cizer and J. Elsen. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Applied Clay Science*, 2016, 132-133, 552-560.

J

Jamsheer, A. F., K. Kupwade-Patil, O. Büyüköztürk and A. Bumajdad. Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using ^{29}Si NMR, water adsorption and synchrotron X-ray Diffraction. *Construction and Building Materials*, 2018, 180, 698-709.

Jaymes, I., A. Douy, D. Massiot and J.-P. Coutures. Evolution of the Si environment in mullite solid solution by ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 204(2), 125-134.

Johansson, K., C. Larsson, O. N. Antzutkin, W. Forsling, H. Rao and V. Ronin. Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ^{29}Si magic-angle-spinning NMR study. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(10), 1575-1581.

K

Klinowski, J. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1984, 16, 237-309.

Kupwade-Patil, K., S. D. Palkovic, A. Bumajdad, C. Soriano and O. Büyüköztürk. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. *Construction and Building Materials*, 2018, 158, 574-590.

L

Lavat, A. E., M. A. Trezza and M. Poggi Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Management*, 2009, 29(5), 1666-1674.

Lothenbach, B., G. Le Saout, M. Ben Haha, R. Figi and E. Wieland. Hydration of a low-alkali CEM III/B-SiO₂ cement (LAC). *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2), 410-423.

Love, C. A., I. G. Richardson and A. R. Brough. Composition and structure of C-S-H in white Portland cement-20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(2), 109-117.

M

Madani Hosseini, M., Y. Shao and J. K. Whalen. Biocement production from silicon-rich plant residues: Perspectives and future potential in Canada. *Biosystems Engineering*, 2011, 110(4), 351-362.

Magi, M., E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt and A.R. Grimmer. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(8), 1518-1522.

Martirena, F. and J. Monzó. Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*, 2018, 114, 57-64.

Martirena Hernández, J. F., B. Middendorf, M. Gehrke and H. Budelmann. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(11), 1525-1536.

Mashaly, A. O., B. N. Shalaby and M. A. Rashwan. Performance of mortar and concrete incorporating granite sludge as cement replacement. *Construction and Building Materials*, 2018, 169, 800-818.

Medina, C., I. F. Saez del Bosque, E. Asensio, M. Frías and M.I. Sánchez de Rojas. Mineralogy and Microstructure of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction in the Sanitary Ware Waste/Ca(OH)₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016a, 99(1), 340-348.

Medina, C., I. F. Sáez del Bosque, E. Asensio, M. Frías, and M.I. Sánchez de Rojas. New additions for eco-efficient cement design. Impact on calorimetric behaviour and comparison of test methods. *Materials and Structures*, 2016b, 49(11), 4595-4607.

Medina, G., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. *Journal of Cleaner Production*, 2017a, 148, 467-476.

Medina, J. M., I. F. Sáez del Bosque, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas and C. Medina. Characterisation and valorisation of biomass waste as a possible addition in eco-cement design. *Materials and Structures*, 2017b, 50(5), 207.

Modolo, R. C. E., L. A. C. Tarelho, E. R. Teixeira, V. M. Ferreira and J. A. Labrincha. Treatment and use of bottom bed waste in biomass fluidized bed combustors. *Fuel Processing Technology*, 2014, 125, 170-181.

Morales, E. V., E. Villar-Cociña, M. Frías, S. F. Santos and H. Savastano. Effects of calcining conditions on the microstructure of sugar cane waste ashes (SCWA): Influence in the pozzolanic activation. *Cement and Concrete Composites*, 2009, 31(1), 22-28.

P

Pane, I. and W. Hansen Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(6), 1155-1164.

Paris, J. M., J. G. Roessler, C. C. Ferraro, H. D. Deford and T.G. Townsed. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 121, 1-18.

Peng, Z., K. Vance, A. Dakhane, R. Marzke and N. Neithalath. Microstructural and ²⁹Si MAS NMR spectroscopic evaluations of alkali cationic effects on fly ash activation. *Cement and Concrete Composites*, 2015, 57, 34-43.

R

Rajamma, R., R. J. Ball, L. S. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J.A. Labrincha and V.M. Ferreira. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2?3), 1049-1060.

Ribeiro, J. P., E. D. Vicente, C. Alves, X. Querol, F. Amato and L.A. Tarelho. Characteristics of ash and particle emissions during bubbling fluidised bed combustion of three types of residual forest biomass. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(11), 10018-10029.

Richardson, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8), 1131-1147.

Richardson, I. G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, b-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnance slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34, 1733-1777.

Richardson, I. G., A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves and C.M Dobson. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(9), 2285-2288.

Richardson, I. G., A. V. Girão, R. Taylor and S. Jia. Hydration of water- and alkali-activated white Portland cement pastes and blends with low-calcium pulverized fuel ash. *Cement and Concrete Research*, 2016, 83, 1-18.

Richardson, I. G. and G. W. Groves. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research*, 1992, 22(6), 1001-1010.

Richardson, I. G. and G. W. Groves. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(1), 131-138.

Richardson, I. G. and Groves, G.W. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of material Science*, 1992, 27, 6204-6212.

Rodríguez Erich, D., A. Bernal Susan, J. L. Provis, J. Payá, J.M. Monzó and M.V. Borrachero Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2012, 24(10), 1295-1304.

S

Saez del Bosque, I. F., M. Martin-Pastor, S. Martinez-Ramirez and M. Teresa Blanco-Varela. Effect of Temperature on C_3S and C_3S plus Nanosilica Hydration and C-S-H Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3), 957-965.

Saez del Bosque, I. F., S. Martinez-Ramirez, M. Martin-Pastor and M. T. Blanco-Varela. Effect of temperature on C-S-H gel nanostructure in white cement. *Materials and Structures*, 2014, 47(11), 1867-1878.

Schneider, H., L. Merwin and A. Sebald. Mullite formation from non-crystalline precursors. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(3), 805-812.

Scrivener, K. L., B. Lothenbach, N. De Belie, E. Gruyaert, J. Skibsted, R. Snellings and A. Vollpracht. TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs. *Materials and Structures*, 2015, 48(4), 835-862.

Skibsted, J. and M. D. Andersen. The Effect of Alkali Ions on the Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phase Resulting from Portland Cement Hydration Studied by ^{29}Si MAS NMR. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 96(2), 651-656.

Skibsted, J. and H.J. Jakobsen, H.J. Quantification of Calcium Silicate Phases in Portland Cements by ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, 91(24), 4423-4430.

T

Tarelho, L. A. C., E. R. Teixeira, D. F. R. Silva, R. C. E. Modolo, J.A. Labrincha and F. Rocha. Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. *Energy*, 2015, 90, 387-402.

Taylor, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, 69(6), 464-467.

Taylor, R., I. G. Richardson and R. M. D. Brydson. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7), 971-983.

Tironi, A., M. A. Trezza, A. N. Scian and E. F. Irassar. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(2), 547-556.

U

UNE. UNE-EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. In. Madrid: Asociación Española de Normalización, 2011.

V

Vassilev, S. V., D. Baxter, L. K. Andersen and C. G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 2010, 89(5), 913-933.

Z

Zhou, Q. and F. P. Glasser Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120 degrees
C. Cement and Concrete Research, 2001, 31(9), 1333-1339.

Capítulo

8

CONCLUSIONES GENERALES

8. CONCLUSIONES GENERALES

En este apartado final de conclusiones generales solo se destacan los resultados obtenidos más relevantes, de acuerdo a los objetivos planteados en la presente tesis, considerando que las conclusiones más específicas han sido analizadas en cada uno de los capítulos desarrollados (capítulos 4 – 7):

Caracterización de las cenizas de cenicero de biomasa (BBA)

- Composición química con alto contenido de sílice (~ 49 – 64 %), bajo contenido de alúmina (~ 1 – 3 %) y contenido medio de óxido de calcio (~ 9 – 13 %).
- Contenido de sílice reactiva mayor a 25 wt% para las tres cenizas de cenicero de biomasa estudiadas, de manera que pueden ser consideradas como materiales puzolánicos de acuerdo al requerimiento químico recogido en la norma vigente UNE EN 197-1.
- Ninguno de los tres residuos de biomasa analizados cumple con todos los requisitos químicos exigidos para las cenizas de co-combustión o cenizas volantes de carbono (Clase C o Clase F), según las normativas tanto europea como americana (UNE EN 450 -1 y ASTM C 618-19, respectivamente)
- A pesar de que comúnmente a las cenizas de cenicero de biomasa se las denomina “escorias”, estos residuos analizados (S1, S2 y S3) no cumplen con los requisitos exigidos a las escorias granuladas de horno alto, según la norma UNE EN 197-1.
- Naturaleza básicamente amorfa de las BBA, presentando únicamente alguna fase cristalina, como la silvina, cristobalita y/o cuarzo. Únicamente las cenizas (S3) presenta además otras fases cristalinas como la mullita, feldespatos alcalinos y hematite.
- Actividad puzolánica alta (alrededor del 90%) a 28 y 90 días de edad, determinada por el método químico acelerado.
- Valores de cal fijada similares a largas edades a la de otros residuos no normalizados, como son el residuo cerámico procedente de la industria de los sanitarios y la teja cerámica.
- La activación térmica a 600 °C de los tres residuos de biomasa (S1, S2 y S3) no produce ningún cambio mineralógico, de acuerdo a los estudios realizados por XRD y FT-IR.
- La activación térmica en los tres residuos de biomasa produce una disminución de la actividad puzolánica a corta edad (hasta 3 días), debido a un efecto de aglomeración de las partículas, provocando una disminución de la superficie específica. Sin embargo, a largas edades la disminución de la actividad puzolánica no supera el 10%.

Propiedades del silicato cálcico hidratado (gel C-S-H) formado durante la reacción puzolánica de las BBA

- El estudio de la reacción puzolánica de las tres cenizas de cenicero de biomasa empleadas a través de diferentes técnicas instrumentales (XRD, FT-IR, DTA/TGA y SEM/EDX), indica que únicamente se

forma gel C-S-H como producto de hidratación. Adicionalmente, este gel C-S-H se caracteriza por presentar una morfología dominante tipo pequeños granos regulares y relaciones Ca/Si bajas.

Propiedades físicas y químicas de los nuevos eco-cementos diseñados con BBA

- Los nuevos eco-cementos elaborados con 10 y 20% de cada una de las BBA empleadas cumplen con los requisitos físicos (estabilidad de volumen y tiempo de principio de fraguado), establecidos en la norma europea UNE EN 197-1.
- Los requisitos químicos, en cuanto al contenido de cloruros y sulfatos establecidos en la norma UNE EN 197-1, se cumplen para los nuevos eco-cementos con cenizas de cenicero de biomasa en un 10 wt% o un 20 wt%.
- Los nuevos eco-cementos, que incorporan un 20 wt% de cenizas de cenicero de biomasa (S1, S2 y S3), cumplen con el ensayo de puzolanidad, también conocido como ensayo de Frattini, pudiendo ser catalogados como cementos puzolánicos tipo CEM IV/A (11-35%).

Propiedades de los nuevos morteros diseñados con BBA

- Las prestaciones mecánicas de los morteros con cenizas de cenicero de biomasa disminuyen con el porcentaje de sustitución, respecto al mortero patrón a cortas edades. Sin embargo, a larga edad (365 días), los nuevos morteros diseñados con estas BBA muestran resistencias mecánicas superiores al mortero patrón.
- Los nuevos morteros diseñados con BBA cumplen con los requisitos mecánicos para los cementos de clase resistente 42.5 N y 42.5 R, exigidos por la norma UNE EN 197-1.
- El empleo de las BBA (S1, S2 y S3) no tiene un efecto estadísticamente significativo en el comportamiento mecánico de los nuevos eco-cementos a largas edades. Adicionalmente, la variabilidad mostrada en las prestaciones mecánicas es explicada fundamentalmente por el tiempo de curado y en una menor medida por el porcentaje de sustitución y la interacción tiempo curado y porcentaje.

Estudio microestructural de los nuevos morteros y pastas diseñados con BBA

- Las BBA provocan un pequeño incremento de la porosidad total en los nuevos morteros diseñados con ellas a 365 días. Asimismo, se produce un refinamiento de la estructura porosa, mostrando un volumen de macroporos ($> 0.05 \mu\text{m}$) similar al OPC y un incremento de mesoporos ($0.05 < \Phi < 0.007 \mu\text{m}$) respecto al OPC.
- El diámetro medio de poro a 365 días disminuye con el porcentaje de BBA empleado en el diseño de los nuevos morteros con estos eco-cementos.
- La adición de los residuos de biomasa (S1, S2 y S3) no provoca cambios importantes en la morfología de los productos de hidratación (gel C-S-H, portlandita y etringita), encontrados en los morteros

diseñados con estos nuevos eco-cementos. Únicamente se obtienen agujas de etringita más largas y delgadas que el mortero patrón. A su vez, los geles C-S-H obtenidos en la hidratación de los morteros con BBA presentan una relación C/S menor que el mortero patrón y en los mismos se observa una ligera incorporación de potasio.

Estudio del proceso de hidratación de los nuevos eco-cementos que incorporan estas BBA

- Las cenizas de cenicero de biomasa (S1, S2 y S3) son compuestos muy poco cristalinos o amorfos, en similitud a otros SCMs de acuerdo a los espectros de ^{29}Si MAS NMR y en consonancia a la caracterización realizada por XRD.
- La hidratación de lo nuevo eco-cementos con BBA conduce a grados de hidratación similares al cemento patrón (OPC sin adición).
- El gel C-S-H de las pastas con adición de BBA presenta una relación Q^2/Q^1 mayor que la pasta de OPC, presentando porcentajes similares de $Q^2(1\text{Al})$, lo cual se traduce en MCL ligeramente superiores y relación Al/Si similares para las pastas diseñadas con los nuevos eco-cementos con BBA respecto al OPC.
- El gel C-S-H se puede considerar desde el punto de vista T/J y/o T/CH con sustitución de Al y mínimo grado de protonación.
- Todas las pastas con BBA presentan una relación $\text{CH}_{\text{mezcla}}/\text{CH}_{\text{esperada}} < 1$ y una relación $(\text{CSH}_{\text{agua combinada}})_{\text{mezcla}}/(\text{CSH}_{\text{agua combinada}})_{\text{esperada}}$ y $(\text{CSH}_{\text{H-agua}})_{\text{mezcla}}/(\text{CSH}_{\text{H-agua}})_{\text{esperada}} > 1$, lo cual implica una cantidad de CH menor y una cantidad de gel C-S-H mayor a la esperada por efecto de una simple dilución respecto a la pasta de OPC, poniendo de relieve la actividad puzolánica de las BBA.

Durabilidad de los nuevos morteros diseñados con BBA

- Los nuevos eco-cementos diseñados por la incorporación de las BBA en un 10 wt% provoca un pequeño incremento de la resistividad eléctrica, mientras que un 20 wt% la resistividad eléctrica se mantiene constante. Adicionalmente, independientemente del porcentaje en peso de BBA empleado, se produce un incremento del factor de edad, dotando a estos nuevos materiales de base cemento de una mejor protección frente a la corrosión.
- La sustitución parcial del cemento por estas cenizas de cenicero de biomasa en un 10 wt% o un 20 wt% provoca un ligero incremento de la absorción total de agua, no comprometiendo su comportamiento durable ya que presenta un valor de absorción total de agua inferior al 10% que es el valor recomendado para materiales de buena calidad.
- La adición de las BBA conduce a un incremento de la capacidad de absorción de agua capilar, que no provoca una disminución de la calidad de los materiales en base cemento diseñados con ellas, ya que

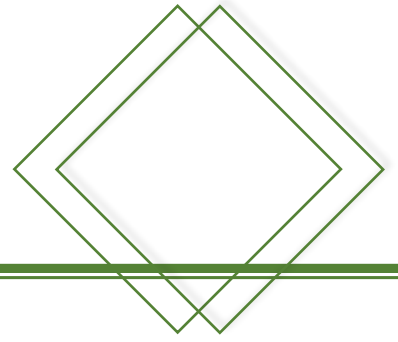
todos los morteros diseñados presentan una calidad media, según las recomendaciones internacionales.

- La adición parcial de las BBA, en el diseño de nuevos eco-cementos, reduce los fenómenos de retracción por secado y expansión, disminuyendo consecuentemente el riesgo de aparición de fisuras a edades tempranas, que puedan comprometer la durabilidad de estos materiales a lo largo de su vida de servicio.
- Los morteros diseñados con los nuevos eco-cementos, obtenidos por la sustitución parcial del cemento por BBA, muestran un menor calor de hidratación respecto al mortero patrón, favoreciendo la no aparición de fisuras de retracción térmica a edades tempranas.
- A mayor porcentaje de incorporación de las cenizas de cenicero de biomasa mayor es el tiempo necesario para alcanzar el calentamiento máximo.

Finalmente, a modo de resumen se puede destacar los siguientes aspectos:

1. Los nuevos eco-cementos diseñados a partir de la sustitución parcial del cemento portland por tres tipos de cenizas de cenicero de biomasa cumplen con los requisitos físicos, químicos y mecánicos exigidos para los cementos comunes recogidos en la norma UNE EN 197-1. Por tanto, estos nuevos eco-cementos podrían ser utilizados en el diseño de nuevos materiales de base cementos.
2. Las cenizas de cenicero de biomasa procedentes de plantas de producción de energía y/o calor podrían ser utilizadas como adición activa en el diseño de nuevos cementos eco-eficientes, sin necesidad de activarlas térmicamente, aunque necesitan de un tratamiento físico de molienda. No obstante, desde el punto de vista del concepto de comportamiento energético definido en esta tesis, los nuevos eco-cementos presentan una mejor energía de rendimiento que el cemento patrón convencional (CEM I), requiriendo un menor consumo energético para alcanzar un cemento con la misma resistencia a compresión.
3. La durabilidad de los nuevos eco-cementos que incorporan estas BBA no se ve comprometida ya que las propiedades durables estudiadas no se ven prácticamente afectadas.
4. Los eco-cementos fabricados con las BBA estudiadas podrían ser idóneos para la puesta en obra de hormigón en masa (presas, por ejemplo), donde se utilizan grandes cantidades de cemento y en los que se recomienda el empleo de cementos que tengan un calor de hidratación menor que los cementos convencionales.

Anexo I



LISTA DE PUBLICACIONES

Anexo I. LISTA DE PUBLICACIONES

i. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

- **Autores:** J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina; **Título:** Characterisation and valorisation of biomass waste as possible addition in eco-cement design; **Revista:** Materials and Structures; **Año:** 2017; **Volumen:** 50; **Número:** 207; **Páginas:** 1 de 13; **DOI:** <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1076-9>
Índices de calidad en el año de publicación o en su defecto el anterior:
Factor de impacto: 2.607; **Categoría:** Engineering, Civil; **Cuartil:** Q1; **Posición que ocupa la revista en la categoría:** 22 de 125 en Science Edition – Engineering, Civil; **Base de datos de indexación:** JCR-Web of Science
- **Autores:** J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina; **Título:** Design and properties of eco-friendly binary mortars containing ash from biomass-fuelled power plants; **Revista:** Cement and Concrete Composites; **Año:** 2019; **Volumen:** 104; **Páginas:** Article 103372. **DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103372>
Índices de calidad en el año de publicación o en su defecto el anterior:
Factor de impacto: 5.172; **Categoría:** Construction and Building Technology; **Cuartil:** Q1; **Posición que ocupa la revista en la categoría:** 3 de 63 en Science Edition – Construction and Building Technology; **Base de datos de indexación:** JCR-Web of Science
- **Autores:** J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina. **Título:** Durability of new blended cements additioned with recycled biomass bottom ASH from electric power plants. **Revista:** Construction and Building Materials; **Año:** 2019; **Volumen:** 225; **Número:** 20; **Páginas:** 429-440; **DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.176>
Índices de calidad en el año de publicación o en su defecto el anterior:
Factor de impacto: 4.046; **Categoría:** Engineering, Civil; **Cuartil:** Q1; **Posición que ocupa la revista en la categoría:** 9 de 132 en Science Edition – Engineering, Civil **Base de datos de indexación:** JCR-Web of Science
- **Autores:** I.F. Sáez del Bosque, J.M. Medina, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina; **Título:** Use of biomass-fired power plant bottom ash as an addition in new blended cements: Effect on the structure of the C-S-H gel formed during hydration; **Revista:** Construction and Building Materials; **Año:** 2019; **Volumen:** 228; **Páginas:** 117081; **DOI:** <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117081>
Índices de calidad en el año de publicación o en su defecto el anterior:

Factor de impacto: 4.046; **Categoría:** Engineering, Civil; **Cuartil:** Q1; **Posición que ocupa la revista en la categoría:** 9 de 132 en Science Edition – Engineering, Civil **Base de datos de indexación:** JCR-Web of Science

ii. CONGRESOS INTERNACIONALES

- **Autores:** J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina. **Título:** Reuse of unburnt carbon from biomass in new cement design. **Congreso:** 6th Euro-American Congress on Construction pathology, rehabilitation technology and heritage management – REHABEND 2016. **Lugar de celebración:** Burgos, Castilla y León, España; **Fecha de celebración:** 24/05/2016 – 27/05/2016; **Entidad organizadora:** GTED-UC; **ISBN:** 978-84-608-7940-4
- **Autores:** J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina. **Título:** Applicability of biomass plant waste to design of new cement-based materials. **Congreso:** II International Conference on Concrete Sustainability – ICSS 16. **Lugar de celebración:** Madrid, Comunidad de Madrid, España; **Fecha de celebración:** 13/06/2016 – 15/06/2016; **Entidad organizadora:** Universidad Politécnica de Madrid
- **Autores:** C. Medina, E. Asensio de Lucas, G. Medina, J.M. Medina, J. Rivera, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas. **Título:** Effect of additions on binder durability. **Congreso:** XIV DBMC – 14th International Conference on Durability of Building Materials and Components. **Lugar de celebración:** Ghent, Bélgica; **Fecha de celebración:** 29/05/2017 – 31/05/2017; **Entidad organizadora:** Ghent University / RILEM; **ISBN:** 978-2-35158-159-9
- **Autores:** G. Medina, J.M. Medina, I.F. Sáez del Bosque, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina. **Título:** SP-320-9. New addition for the design of eco-efficient cements. Analysis of pozzolanic reaction kinetics. **Congreso:** 10th ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete. **Lugar de celebración:** Montreal, Canadá; **Fecha de celebración:** 01/10/2017 – 04/10/2017; **Entidad organizadora:** American Concrete Institute (ACI) / RILEM; **ISBN:** 978-1-945487-77-4
- I.F. Sáez del Bosque, G. Medina, J.M. Medina, E. Asensio de Lucas, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina. **Título:** Durability of new binary cements. **Congreso:** 7th Euro-American Congress on Construction pathology, rehabilitation technology and heritage management – REHABEND 2018. **Lugar de celebración:** Cáceres, Extremadura, España; **Fecha de celebración:** 15/05/2018 – 17/05/2018; **Entidad organizadora:** GTED-UC; **ISBN:** 978-84-697-7033-7

- G. Medina, I.F. Sáez del Bosque, J.M. Medina, M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina. **Título:** Simultaneous use of industrial waste in ternary cement design. **Congreso:** 11th ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete. **Lugar de celebración:** Toulouse, Francia; **Fecha de celebración:** 29/06/2020 **Entidad organizadora:** ACI/ RILEM [Comunicación aceptada]

