



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Nombre del Centro

Trabajo Fin de Grado

VALORIZACIÓN DE CENIZAS DEL OLIVAR EN LA FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GEOPOLÍMEROS

Alumno: Alexis Calero Rodríguez

Tutores: Prof. D^a. Dolores Eliche Quesada
Prof. D. Luis Pérez Villarejo

Dpto: Ingeniería Química, Ambiental y de los
Materiales



Universidad de Jaén
Escuela Politécnica Superior de Jaén
Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales

Doña DOLORES ELICHE QUESADA y D. Luis Pérez Villarejo, tutores del Trabajo Fin de Grado titulado: **VALORIZACIÓN DE CENIZAS DEL OLIVAR EN LA FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GEOPOLÍMEROS**, que presenta ALEXIS CALERO RODRÍGUEZ, autorizan su presentación para defensa y evaluación en la Escuela Politécnica Superior de Jaén.

Jaén, JUNIO de 2019

El alumno:

Los tutores:

ALEXIS CALERO RODRÍGUEZ

DOLORES ELICHE / LUIS PÉREZ

Índice

1. RESUMEN	7
2. INTRODUCCIÓN	10
3. ANTECEDENTES Y SITUACIÓN ACTUAL	12
3.1. Cemento Portland	12
3.2. Biomasa	13
3.3. Cenizas de fondo y cenizas volantes	14
3.3.1. <i>Planta de Biomasa Aldebarán Energía</i>	15
3.4. Metacaolín	16
3.5. Arcillas	17
3.6. Activador Alcalino	18
3.7. Geopolímeros	18
4. OBJETIVOS	23
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
5.1. Materiales	24
5.1.1. <i>Arcillas</i>	24
5.1.2. <i>Metacaolín (MK)</i>	25
5.1.3. <i>Cenizas de fondo (CFA)</i>	25
5.1.4. <i>Disolución activadora</i>	26
5.2. Equipos y procedimientos experimentales	26
5.2.1. <i>Caracterización de las materias primas</i>	26
5.2.1.1. <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>	26
5.2.1.2. <i>Densidad real</i>	27
5.2.1.3. <i>Difracción de rayos-X (DRX)</i>	27
5.2.1.4. <i>Distribución de tamaño de partícula</i>	28
5.2.2. <i>Preparación del activador alcalino y de los geopolímeros</i>	28
5.2.2.1. <i>Activador alcalino</i>	28
5.2.2.2. <i>Geopolímeros</i>	29
5.2.3. <i>Caracterización de los geopolímeros</i>	32
5.2.3.1. <i>Determinación de las propiedades físicas</i>	32
5.2.3.2. <i>Porosidad aparente (%)</i>	32

5.2.3.3. Densidad aparente (Kg/m ³).....	32
5.2.3.4. Absorción de agua (%).....	33
5.2.3.5. Determinación de las propiedades mecánicas	33
5.2.3.6. Determinación de la conductividad térmica	35
5.2.3.7. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	36
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
6.1. Caracterización de las materias primas.....	37
6.1.1. <i>Distribución del tamaño de partícula</i>	37
6.1.2. <i>Densidad real</i>	38
6.1.3. <i>Fluorescencia de Rayos X (FRX)</i>	38
6.1.4. <i>Caracterización mineralógica (DRX)</i>	39
6.2. Caracterización de los geopolímeros	41
6.2.1. <i>Caracterización mineralógica por DRX de los geopolímeros</i>	42
6.2.2. <i>Espectrografía infrarroja (FTIR)</i>	48
6.2.3. <i>Densidad aparente</i>	55
6.2.4. <i>Porosidad aparente</i>	56
6.2.5. <i>Absorción de agua</i>	58
6.2.6. <i>Resistencia a la compresión</i>	59
6.2.7. <i>Conductividad térmica</i>	61
7. CONCLUSIONES	64
8. BIBLIOGRAFÍA	66

Índice de figuras

Figura 1. Vista de la planta Aldebarán Energía.....	15
Figura 2. Esquema formación geopolímeros.....	19
Figura 3. Clasificación de geopolímeros.....	21
Figura 4. Modelo descriptivo de la activación alcalina de aluminosilicatos.....	22
Figura 5. Arcilla negra, amarilla, roja y blanca.....	24
Figura 6. Metacaolín (MK).....	25
Figura 7. Cenizas de fondo.....	25
Figura 8. Disolución activadora.....	28
Figura 9. Medida de pH con pHmetro Basic 20.....	29
Figura 10. Amasadora eléctrica.....	30
Figura 11. Frascos de polietileno.....	30
Figura 12. Mesa de sacudidas.....	30
Figura 13. Cámara climática.....	31
Figura 14. Muestras desmoldadas, MK; MK-CFA; MK-CFA-AA; MK-CFA-AR; MK-CFA-AB y MK-CFA-AN	31
Figura 15. Máquina del ensayo de compresión.....	34
Figura 16. Detalle de la probeta en la máquina de compresión.....	35
Figura 17. Equipo de conductividad térmica.....	35
Figura 18. Distribución de tamaño de partícula de las materias primas.....	37
Figura 19. DRX de las materias primas a 750°C.....	39
Figura 20. DRX del caolín.....	40
Figura 21. DRX de las CFA.....	41
Figura 22. DRX del geopolímero MK.....	43
Figura 23. DRX del geopolímero MK-CFA.....	44
Figura 24. DRX del geopolímero MK-CFA-AA.....	44
Figura 25. DRX del geopolímero MK-CFA-AR.....	45
Figura 26. DRX del geopolímero MK-CFA-AB.....	45

Figura 27. DRX del geopolímero MK-CFA-AN.....	46
Figura 28. DRX de los distintos geopolímeros tras 28 días de curado.....	47
Figura 29. DRX del geopolímero MK-CFA-AA.....	47
Figura 30. DRX del geopolímero MK-CFA-AB.....	48
Figura 31. FTIR del geopolímero control MK tras 28 días de curado y del precursor MK.....	49
Figura 32. FTIR del geopolímero MK-CFA tras 28 días de curado y de los precursores MK y CFA.....	50
Figura 33. FTIR geopolímero MK-CFA-AA tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AA.....	50
Figura 34. FTIR geopolímero MK-CFA-AR tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AR.....	51
Figura 35. FTIR del geopolímero MK-CFA-AB tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AB.....	51
Figura 36. FTIR del geopolímero MK-CFA-AN tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AN.....	52
Figura 37. FTIR geopolímeros tras 28 días de curado.....	53
Figura 38. Espectro FTIR del geopolímero MK-CFA en función del tiempo de curado.....	54
Figura 39. Número de onda del geopolímero MK-CFA en función del tiempo de curado.....	55
Figura 40. Densidad aparente de los geopolímeros.....	56
Figura 41. Porosidad aparente de los geopolímeros.....	57
Figura 42. Absorción de agua de los geopolímeros.....	58
Figura 43. Curva tensión-deformación de una probeta de geopolímero.....	59
Figura 44. Resultados resistencia mecánica.....	61
Figura 45. Conductividad térmica de los geopolímeros.....	62

Índice de tablas

Tabla 1. Distribución de tamaño de partículas de las materias primas.....	38
Tabla 2. Densidad real con He de las materias primas.....	38
Tabla 3. Composición química de las materias primas.....	39
Tabla 4. Cantidades usadas para una muestra de geopolímero.....	42
Tabla 5. Densidad aparente de los geopolímeros	56
Tabla 6. Porosidad aparente de los geopolímeros.....	57
Tabla 7. Absorción de agua.....	58
Tabla 8. Resistencia a compresión.....	60
Tabla 9. Conductividad de los geopolímeros.....	61

1. RESUMEN

La producción de cemento Portland emite toneladas de CO₂ (5-7% CO₂ antropogénico) y otros contaminantes a la atmósfera. Esto fomenta la investigación y desarrollo de nuevos materiales que posean características químicas, físicas y mecánicas iguales o mejores que las del cemento tradicional y que, además, en su producción, impliquen una reducción del consumo de energía y un menor impacto ambiental. En este contexto, surgen los geopolímeros, nuevos materiales que cumplen con las características señaladas anteriormente, y que son sintetizados mediante activación alcalina de materiales ricos en silicio y aluminio.

En este Trabajo de Fin de Grado, se ha estudiado el efecto de la sustitución de metacaolín (MK) por diferentes arcillas naturales de Bailén calcinadas, así como por el residuo cenizas de fondo de poda de olivo y pino (CFA) en la síntesis de nuevos materiales de construcción, geopolímeros. Como activador alcalino se ha utilizado una solución de hidróxido de sodio (NaOH) en una concentración 8 M y silicato de sodio (Na₂SiO₃). Se han preparado, además de los geopolímeros control que contiene sólo MK, geopolímeros donde 1/3 del MK fue sustituido por CFA y otros 4 geopolímeros, que contienen proporciones iguales de MK, cenizas y de un tipo de arcilla. Las relaciones molares Si / Al varían desde 1.6 hasta 2.7 dependiendo de los precursores empleados. Los geopolímeros se han curado 24 horas en estufa a 60°C en atmósfera saturada en agua, posteriormente fueron desmoldados y curados a temperatura ambiente durante 28 días. Tras el periodo de curado, los geopolímeros han sido caracterizados utilizando espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y difracción de rayos X. Se han determinado sus propiedades físicas, tales como densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua, propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión, y propiedades térmicas como la conductividad térmica.

Los resultados indican que la sustitución de MK por un 33,33 % de cenizas de fondo de olivo-pino produce una disminución de la densidad aparente, aumentando la porosidad aparente y la absorción de agua con respecto al geopolímero control. Por el contrario, la sustitución además de otro 33,33 % de MK por distintos tipos de arcillas produce un incremento en la densidad aparente disminuyendo la porosidad aparente

y la absorción de agua, de acuerdo con los datos de densidad real de los precursores. Con respecto a la resistencia a la compresión, todos los geopolímeros presentan mejores propiedades mecánicas que el geopolímero control, presentando todos los geopolímeros una resistencia a compresión mayor que el valor mínimo requerido estándar (10 MPa) para materiales de construcción con fines estructurales. Todos los geopolímeros presentan valores de conductividad (entre 0,23 y 0,27 W/mk), que les convierten en buenos materiales aislantes, presentando valores de conductividad muy inferiores a elementos básicos empleados en las construcciones como los ladrillos o el cemento Portland.

Se puede concluir que tanto las cenizas de fondo de biomasa como los distintos tipos de arcillas naturales de Bailén calcinadas son materias primas adecuadas para reemplazar al metacaolín en la fabricación de geopolímeros ya que los materiales de construcción obtenidos presentan unas adecuadas propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

ABSTRACT

Portland cement production emits tons of CO₂ (5-7% anthropogenic CO₂) and other pollutants into the atmosphere. This encourages the research and development of new materials that have chemical, physical and mechanical characteristics equal to or better than those of traditional cement and that, in addition, in their production, imply a reduction in energy consumption and a lower environmental impact. In this context, geopolymers emerge, new materials that satisfy with the characteristics indicated above, and that are synthesized by alkaline activation of materials rich in silicon and aluminum.

In this Degree Thesis, the effect of the substitution of metakaolin (MK) by different calcined natural clays of Bailén as well as by the waste ashes of olive and pine pruning (CFA) in the synthesis of new building materials, geopolymers. As an alkaline activator, a solution of sodium hydroxide (NaOH) in an 8 M concentration and sodium silicate (Na₂SiO₃) was used. They have prepared, in addition to the control geopolymers that contain only MK, geopolymers where 1/3 of the MK was replaced by CFA and another

4 geopolymers, which contain equal proportions of MK, ash and a type of clay. The Si/Al molar ratios vary from 1.6 to 2.7 depending on the precursors used. The geopolymers were cured for 24 hours in an oven at 60 ° C in an atmosphere saturated with water, then they were demolded and cured at room temperature for 28 days. After the curing period, the geopolymers have been characterized using infrared spectroscopy by Fourier transform and X-ray diffraction. Their physical properties have been determined, such as apparent density, apparent porosity and water absorption, mechanical properties such as resistance to compression, and thermal properties such as thermal conductivity.

The results indicate that the substitution of MK by 33.33% of olive-pine bottom ash produces a decrease in bulk density, increasing apparent porosity and water absorption with respect to the control geopolymer. On the contrary, the substitution in addition to another 33.33% of MK by different types of clays produces an increase in bulk density decreasing apparent porosity and water absorption, according to the real density data of the precursors. With respect to compressive strength, all geopolymers have better mechanical properties than the control geopolymer, with all geopolymers presenting a compressive strength greater than the minimum standard value required (10 MPa) for building materials for structural purposes. All geopolymers have conductivity values (between 0.23 and 0.27 W / mk), which make them good insulating materials, presenting conductivity values much lower than basic elements used in buildings such as bricks or Portland cement.

It can be concluded that both the biomass bottom ash and the different types of calcined Bailén natural clays are suitable raw materials to replace the metakaolin in the manufacture of geopolymers since the obtained construction materials have adequate physical, mechanical and thermal properties.

2. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, ante el interés de reducir los costes de producción, el agotamiento de los recursos naturales y la extrema contaminación del medioambiente, hay un continuo desarrollo de nuevos materiales.

En las industrias, uno de los objetivos principales debe ser el aprovechamiento de cualquier residuo generado durante la etapa de producción para utilizarlo en la creación de nuevos materiales.

En el caso de España, especialmente en Andalucía, cultivos como el olivar generan una gran cantidad de residuos que pueden ser usados como biomasa o para ayudar a la creación de nuevos materiales más ecológicos y económicos.

La forma más óptima de conseguir la reducción de residuos es el reciclaje, la búsqueda de aplicaciones concretas para el residuo generado que sean factibles y que, además, cumplan los criterios requeridos.

El Parlamento Europeo y el Consejo han establecido un marco jurídico para el tratamiento de los residuos en Europa, mediante la directiva 2008/98/CE: “La presente Directiva establece medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de la generación de residuos y de los impactos negativos de la generación y gestión de los residuos, mediante la reducción del impacto global del uso de los recursos y mediante la mejora de la eficiencia de dicho uso, elementos cruciales para efectuar la transición a una economía circular y garantizar la competitividad de la Unión a largo plazo”.

El uso de materias primas alternativas en la fabricación de los materiales de construcción, consumidores de grandes recursos naturales, es ahora una preocupación a nivel internacional, desarrollándose normativas que fomentan la posibilidad de incorporación de determinados residuos en la elaboración de los mismos.

Actualmente, el agente ligante más usado en la construcción es el cemento Portland. Su gran inconveniente es que su producción es altamente contaminante debido a su gran consumo energético, su alto consumo de recursos minerales y a las elevadas emisiones de dióxido de carbono, lo cual aumenta el calentamiento global.

La industria del cemento es una de las fuentes más importantes de emisiones antropogénicas de dióxido de carbono (CO_2), que representan alrededor del 7% de las emisiones mundiales (Deja et al., 2010). Las emisiones de CO_2 en el proceso de producción del cemento dependen principalmente de: el tipo de proceso de producción, el tipo de combustible usado y la proporción de clínker. En concreto, las principales fuentes de emisiones son: calcinación de materias primas y empleo de combustibles.

Se ha estimado que, en promedio, para las plantas de cemento en todo el mundo, las emisiones de CO_2 del proceso de calcinación ascienden a aproximadamente el 50%, mientras que de la combustión del combustible son del 40% de las emisiones totales (Deja et al., 2010).

Con el fin de reducir las emisiones de CO_2 , las industrias del cemento han ido desarrollando alternativas a los cementos tradicionales, como cementos que sustituyen parcialmente al cemento Portland añadiendo puzolanas y cenizas y escorias siderúrgicas, (Gartner,2004; Shi, 2004; Imbabi et al., 2012), y los cementos de activación alcalina, basados en minerales naturales, residuos o subproductos industriales y un activador alcalino (Duxson et al., 2007).

En este contexto de búsqueda de nuevos materiales con menor consumo energético durante su fabricación y menor emisión de gases de efecto invernadero ha dado lugar a materiales cerámicos que emplean residuos basados en la geopolimerización.

La geopolimerización es una tecnología que se basa en la reacción química de sólidos ricos en sílice amorfa y alúmina con una solución de alta alcalinidad a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada para formar un polímero o geopolímero de aluminosilicato amorfo o semicristalino.

Los geopolímeros no sólo ofrecen un rendimiento en cuanto a sus propiedades mecánicas comparable al cemento Portland, sino que además tienen ventajas adicionales, incluyendo abundantes recursos de materias primas, el rápido desarrollo de resistencia mecánica a edades tempranas, buena durabilidad, mayor resistencia al ataque químico, capacidad de inmovilización de sustancias contaminantes, siendo significativa la reducción de consumo de energía y de las emisiones de gases de efecto invernadero (Duxson et al., 2007).

3. ANTECEDENTES Y SITUACIÓN ACTUAL

3.1. Cemento Portland

Basándonos en la legislación europea UNE-EN 197-1:2011 (UNE-EN 197-1, 2011) el cemento se compone por “conglomerantes hidráulicos, es decir, materiales artificiales de naturaleza inorgánica y mineral, que finamente molidos y convenientemente amasados con agua forman pastas que fraguan y endurecen a causa de las reacciones de hidrólisis e hidratación de sus constituyentes, dando lugar a productos hidratados mecánicamente resistentes y estables, tanto al aire como al agua”.

El cemento Portland se constituye como el material preferido de la construcción, debido a que no hay actualmente otro material que lo supere.

Para obtener el clínker del cemento Portland se calcina una mezcla homogénea de arcilla y caliza. Una vez se llega a la temperatura de clinkerización (1300-1400°C) se obtiene lo que comúnmente conocemos como clínker.

El clínker de cemento Portland es un compuesto hidráulico que debe estar formado, la mayor parte, por silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) y silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) como sustancias cristalinas, y en menor proporción otros compuestos no cristalinos como son el aluminio ferrato tetracálcico (C_4AF) y el aluminatotricálcico (C_3A). La relación en masa de CaO/SiO_2 no debe disminuir más del 2% y el contenido en óxido de magnesio (MgO) no debe aumentar más del 5 % en masa (Sanjuan-Barbudo et al., 2015).

En la fabricación del cemento se liberan aproximadamente 0,86 kg de CO₂ a la atmósfera por cada kilogramo que se procesa (Ávila, 2009). Además, no solo se emite CO₂, también se libera óxido de azufre (SO₂) y óxido de nitrógeno (NO₂), los cuales pueden causar lluvia ácida o provocar enfermedades en el sistema respiratorio (Ávila, 2009). A este hecho hay que añadir que la producción del cemento tiene un elevado consumo energético, entre otras cosas por la energía necesaria para calentar los hornos para alcanzar las temperaturas de clinkerización. Por estos motivos, en los últimos años se vienen desarrollando tecnologías y materiales alternativos al cemento Portland como los geopolímeros (Martínez-López, 2015).

3.2. Biomasa

En los últimos años, con la finalidad de reducir las emisiones de CO₂ y reciclar ciertos residuos, la utilización de biomasa para generar calor y electricidad, se ha incrementado bastante en la Unión Europea, convirtiéndose en la energía renovable que más crece.

Es crucial la contribución de la energía procedente de la biomasa a los objetivos renovables de la Unión Europea para el año 2020. Para ese año, se espera que la bioenergía contribuya a la mitad del objetivo de energía renovable del 20% de la Unión Europea. En 2015, el consumo de bioenergía alcanzó 111.807.000 toneladas, lo que equivale a más del doble del consumo en 2000. Este aumento es equivalente al consumo anual de carbón en los sectores industrial, residencial y de servicios combinados. Según las proyecciones de los países miembros de la Unión Europea, para 2020, se espera que se consuman casi 140.000.000 toneladas, lo que implicaría un crecimiento del 25% en comparación con 2015. En España, la biomasa representa el 5.21% del total de la energía consumida (European Biomass Association, 2019).

España es el principal productor y exportador del mundo de aceite de oliva. Su producción supone el 44% del total mundial y el 62% de la europea. A su vez, Andalucía es la comunidad autónoma con mayor producción, siendo el oro verde una de sus señas de identidad por excelencia. Produce el 85% del aceite español y el 32%

del aceite mundial. Jaén aglutina el 40% del total español. Esto implica una enorme riqueza de biomasa procedente del cultivo del olivar y sus industrias derivadas.

En Andalucía hay más de 1.4 millones de hectáreas de olivar, que en una campaña media aportan unos 4 millones de toneladas de aceitunas de las que alrededor del 90% se destina a la obtención del aceite de oliva. Este cultivo y sus industrias derivadas, generan unos subproductos que tienen un elevado valor energético como: el propio hueso de la aceituna, orujo, orujillo, y la poda de los olivos. Pero la combustión de biomasa, genera residuos, cenizas.

3.3. Cenizas de fondo y cenizas volantes

Las cenizas producidas por el proceso de combustión son de dos tipos: cenizas de fondo y cenizas volantes. Las cenizas de fondo se producen en la parrilla y en la cámara de combustión y consisten en biomasa parcial o totalmente quemada, mientras que las cenizas volantes son arrastradas por los gases de combustión que se recogen y precipitan en los filtros. La eliminación y gestión adecuada de las cenizas procedentes de la combustión de la biomasa del olivar supone un gran coste económico y un impacto ambiental.

La falta de leyes que regulen la gestión de las cenizas, los problemas de logística que conlleva, la variabilidad en su calidad y composición, etc. hace que en la mayoría de los países se favorezca su retirada a vertederos frente a las distintas posibilidades de desarrollo que ya en algunos países de la Comunidad Europea se encuentran en marcha (Austria, Estonia o Suecia). Estas cenizas se acumulan en vertederos, lo que implica carga financiera para las empresas por el mantenimiento de esos sitios, una nula producción de la tierra y un potencial peligro de contaminación de las aguas subterráneas (Iyer y Scott, 2001).

La calidad de las cenizas producidas durante el proceso de combustión de biomasa, así como su cantidad, dependen de las características de la biomasa y de la tecnología usada en su combustión, donde se debe incluir la temperatura del proceso, el sistema de extracción de cenizas y las características de la caldera.

Como alternativa a su transporte a vertedero, y en virtud de sus propiedades físicas y químicas, las cenizas de biomasa presentan diferentes posibilidades de utilización, las cuales han sido tratadas en diferentes estudios e investigaciones.

Podemos destacar su utilización como:

- Fertilizante en bosques y suelos agrícolas (Bhattacharya y Chattopadhyay, 2002).
- Combustible (Demirbas, 2005).
- Adsorbente de elementos como el mercurio o el zinc, y de componentes como NOx, SOx, fenoles, tolueno, pesticidas, etc., en emisiones de gases o aguas contaminadas (Gupta, 2003; Foo y Hameed, 2009).
- Estabilización y material de aporte en carreteras (Mousa et al., 1998).
- Material de construcción (Cordeiro et al., 2008; Rajamma et al., 2009).

3.3.1. Planta de Biomasa Aldebarán Energía

En este proyecto se han utilizado cenizas que provienen de la combustión de un mix de biomasa de poda de pino y de olivo, suministrada por la planta Aldebarán Energía (Figura 1), de Andújar (Jaén, España).



Figura 1. Vista de la planta Aldebarán Energía.

Según los datos facilitados por Aldebarán Energía, en total se consumen en torno a 45.000 toneladas de biomasa con un poder calorífico medio de 3.000 kcal/kg, y en esta planta, se generan entre 12 y 13 toneladas de residuos en forma de cenizas cada día.

3.4. Metacaolín

El caolín es una arcilla natural que contiene básicamente caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, trazas de sílice y otros minerales.

El metacaolín es esencialmente un aluminosilicato anhidro que se produce al calcinar el caolín a una temperatura entre 500°C y 800°C. A estas temperaturas se originan cambios en su estructura cristalina, ocasionados por la rotura de los enlaces de Van der Waals (OH) que unen los tetraedros de sílice (SiO_2), y los octaedros de alúmina (Al_2O_3), ya que pierde agua por el efecto térmico, destruyendo la estructura cristalina del caolín (Restrepo-Gutiérrez et al., 2006).

El uso del metacaolín como aditivo del cemento y del hormigón es una práctica habitual, ya que influye en el desarrollo microestructural del cemento y, en consecuencia, en algunas de las propiedades directamente relacionadas con su durabilidad, entre otras, mejorando su resistencia mecánica y reduciendo su permeabilidad. Se ha encontrado que la activación alcalina de metacaolín es una forma de producir nuevos materiales cementantes (materiales hidrocerámicos, cerámicos, sintetizados a partir de un aluminosilicato sólido y una solución rica en álcalis a bajas temperaturas) (Palomo et al., 1999).

El metacaolín reacciona de manera muy energética con el hidróxido cálcico ($Ca(OH)_2$), produciéndose un aumento en las prestaciones del hormigón. Por esta razón, se ha demostrado que puede ser una alternativa apropiada al humo de sílice en la fabricación de hormigones de alta resistencia (Bakhshi et al., 2005). De hecho, se ha observado que el metacaolín produce mejores resultados incluso que el humo de sílice y mejora las propiedades del hormigón a la vez que garantiza una buena trabajabilidad (Abbas et al., 2010).

El metacaolín, al contener Si y Al, es el principal precursor en la formación de materiales geopoliméricos, bien como materia prima única o mezclada con otras (Torres-Carrasco, 2017).

3.5. Arcillas

El término “arcilla” se refiere a un material que se da en la naturaleza compuesto principalmente por minerales de grano fino, que es generalmente plástico con contenidos apropiados de agua y que tendrá endurecimiento por secado y cocción.

Esta definición basada en propiedades tecnológicas (plasticidad y endurecimiento) se debe a la composición mineralógica de las arcillas, que están mayoritariamente constituidas por minerales de arcilla (fundamentalmente filosilicatos), arenas con contenidos variables de cuarzo, feldespatos, carbonatos, yeso y otros compuestos como materia orgánica y sales solubles en agua. Dentro de estos compuestos son los filosilicatos los responsables de las dos propiedades señaladas: plasticidad y endurecimiento por secado y cocción.

Los filosilicatos se presentan en forma de partículas finas ($<2 \mu\text{m}$) y de ahí la importancia de establecer la distribución granulométrica de las arcillas de partida. Uno de los parámetros para establecer el uso cerámico de una arcilla es la fracción granulométrica por encima de $20 \mu\text{m}$, valor a partir del cual se considera que todas las partículas tienen un carácter desgrasante. Las arcillas pueden ser usadas en una gama de productos que van desde las tejas y otros productos de alta calidad con formas complicadas (para las granulometrías más finas) hasta ladrillos macizos y semihuecos (para las granulometrías más gruesas) (Bueno, 2008).

La composición de la arcilla difiere en gran medida según el origen y la geología de su ubicación. En las últimas décadas, los estudios sobre geopolímeros han investigado ampliamente sobre el efecto de parámetros como: las relaciones molares Si/Al y Na/Al, la superficie específica y la composición de la arcilla, las condiciones de curado, etc. (Liew et al., 2016).

3.6. Activador Alcalino

La activación alcalina consiste en una reacción química de polimerización inorgánica en la cual un material sólido de origen silicoaluminoso (precursor), mezclado con una solución de alta alcalinidad (activador), forman un material cementante llamado geopolímero (Lizán et al.).

Los activadores son principalmente soluciones muy alcalinas, formadas por NaOH o KOH, en donde el tipo de ión alcalino afecta a las características y propiedades del producto final (Haha et al., 2011; Duxson et al., 2005). El NaOH es el hidróxido alcalino que tiene mayor disponibilidad comercial y el más barato, lo que hace que sea el más empleado como activador en la generación de geopolímeros (Villaquirán-Caicedo et al., 2013)

Los sólidos pueden ser aluminosilicatos con poca o mucha concentración de calcio, como por ejemplo cenizas de fondo. Las fuentes alcalinas utilizados pueden tener incorporadas hidróxidos alcalinos, silicatos, carbonatos, sulfatos, aluminatos u óxidos, es decir, cualquier sustancia soluble que pueda proporcionar cationes de metales alcalinos, aumentar el pH de la mezcla de reacción y agilizar la disolución del precursor sólido (Torres-Carrasco et al., 2017).

Desde 1990, los cementos y hormigones activados alcalinamente gozan de gran interés tanto en el sector de la construcción como en la comunidad científica, dando la posibilidad de utilizar como única materia prima residuos industriales ayudando así a disminuir la contaminación ambiental (Caicedo Casso et al., 2015).

3.7. Geopolímeros

La palabra "geopolímero" fue acuñada por Davidovits en 1978 (Davidovits, 1978). El prefijo "geo" se refiere al aluminosilicato inorgánico basado en materiales geológicos que reaccionan con una solución alcalina para formar un aglomerante a través de la reacción de policondensación (Liew, 2016).

La geopolimerización se produce por una reacción química entre un componente cementante (fuente de aluminosilicatos) y un activador alcalino, como álcalis cáusticos o sales alcalinas como los descritos anteriormente. En la figura 2 se describe el procedimiento de formación de los geopolímeros.

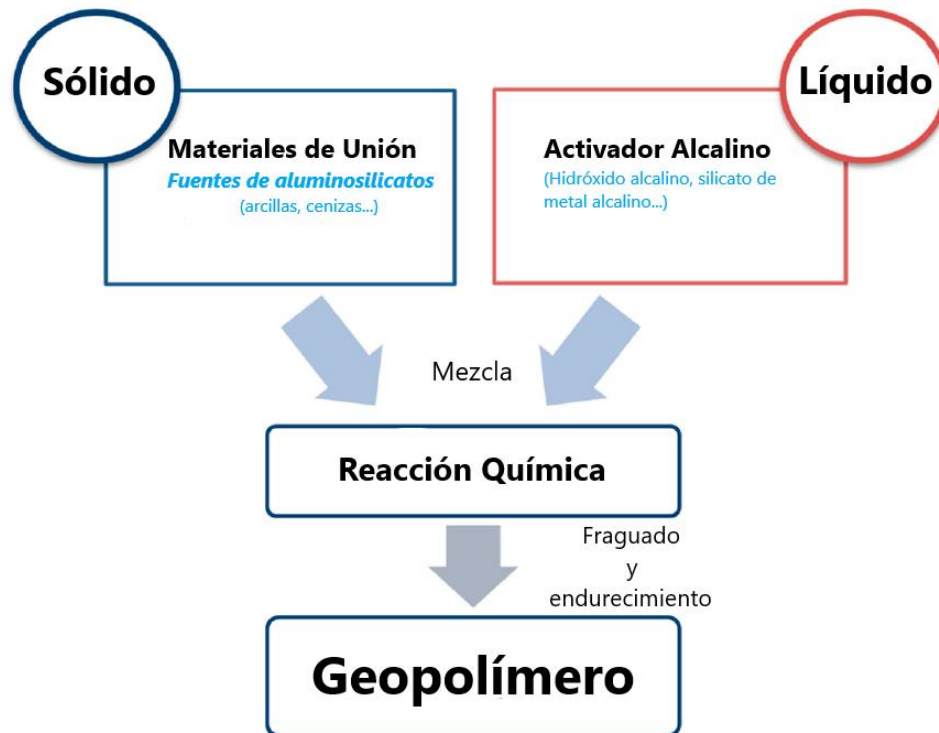
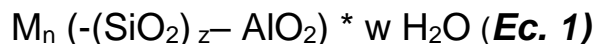


Figura 2. Esquema formación geopolímeros.

Químicamente, el mecanismo de la reacción de formación del geopolímero consta de cuatro etapas (Rees et al., 2008):

1. Disolución del silicio y aluminio a partir del material de partida que contiene los componentes aluminosilicatados en una disolución alcalina.
2. Formación de especies oligoméricas (las precursoras de los geopolímeros) que consisten en enlaces poliméricos de Si-O-Si y/o Si-O-Al.
3. Policondensación de los oligómeros para formar una red aluminosilicatada.
4. Unión de las partículas sólidas no disueltas en la red geopolimérica y endurecimiento del sistema generando una estructura polimérica final.

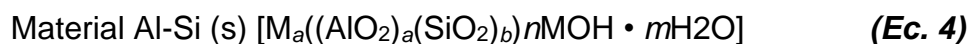
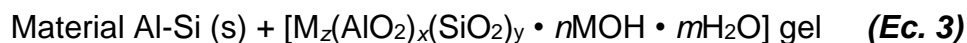
La fórmula empírica de los geopolímeros está dada por:



donde **M** es un catión tal como K^+ , Na^+ o Ca^{2+} ; **n** es el grado de policondensación; **z** es la relación Si/Al y puede tener un valor de 1, 2, 3 y **w** es la cantidad de enlace agua.

La reacción de geopolimerización es un proceso químico que de forma rápida transforma total o parcialmente aluminosilicatos amorfos en redes poliméricas tridimensionales.

Algunos autores han propuesto un esquema de reacción para la formación de geopolímeros (Ecuaciones 2-4). La formación del geopolímero ocurre en la Ecuación 4 (Xu y Van Deventer, 2003). El procesamiento de la materia prima determina el tiempo que requiere el aluminosilicato requerido para que se forme el gel (Komnitsas, 2007).



La terminología propuesta de la estructura del geopolímero clasifica a los geopolímeros en tres formas básicas según sus relaciones Si/Al, a saber, poli (sialato), poli (sialato-siloxo) y poli (sialato-disiloxo) como se muestra en la Figura 3.

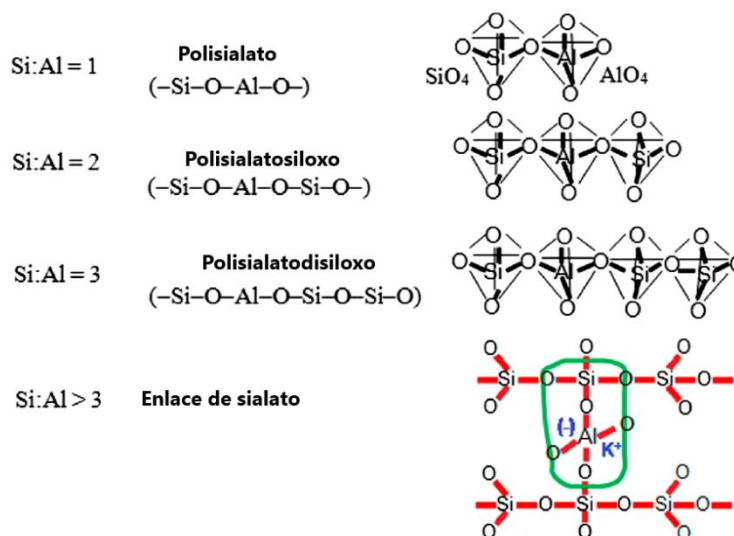


Figura 3. Clasificación de geopolímeros.

El geopolímero tiene una estructura amorfa semicristalina con redes poliméricas de Si-O-Al tridimensionales. El SiO₄ y AlO₄ tetraédrico se unen alternativamente al compartir todos los átomos de oxígeno, este hecho deja una carga negativa en el Al que luego es equilibrada por un catión, como Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺ y H₃O⁺. Se cree, sin embargo, que además de proporcionar una función de equilibrio de carga, la incorporación del catión es crucial para determinar la integridad estructural del producto final (Liew et al., 2016).

Básicamente, la síntesis de geopolímero se basa en el mismo mecanismo, independientemente de los materiales de partida utilizados. Es importante comprender la reacción de la formación de geopolímeros. Hasta ahora, la reacción de geopolimerización exacta no se comprende completamente. Sin embargo, la mayoría de los investigadores están de acuerdo en que la formación de geopolímeros implica la disolución del Al y el Si de los aluminosilicatos, la policondensación en enlaces poliméricos de Si-O-Si y/o Si-O-Al para formar un gel y finalmente el endurecimiento del gel para formar un sólido rígido (Liew et al., 2016).

Las diferentes etapas que se producen en la activación alcalina de los geopolímeros se pueden ver en la Figura 4.

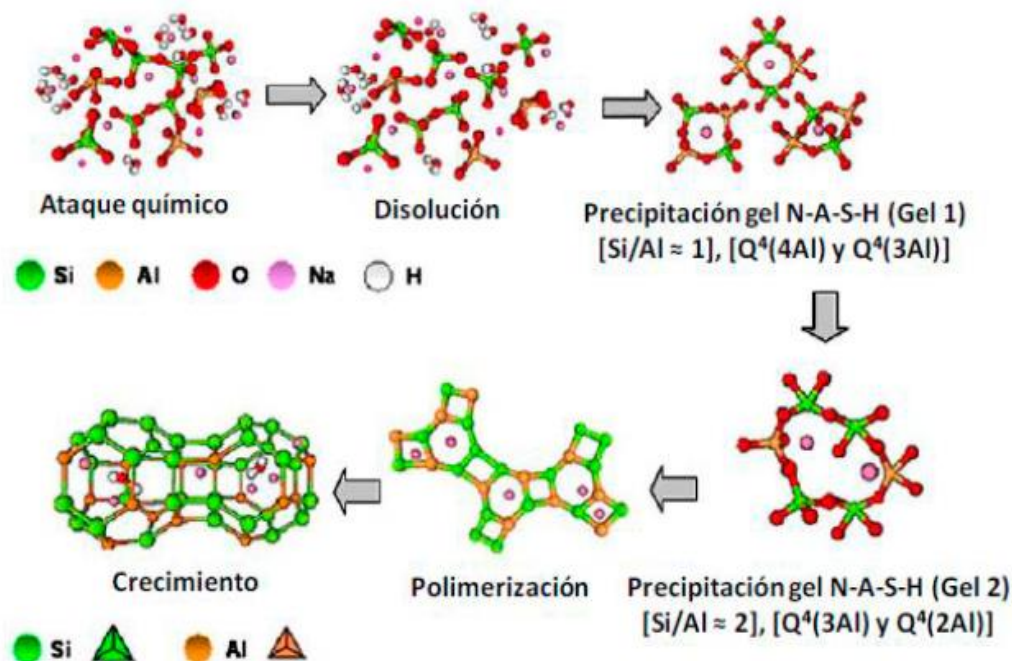


Figura 4. Modelo descriptivo de la activación alcalina de aluminosilicatos.

Modificando la relación Si/Al se pueden generar geopolímeros con diferentes características. Si la relación entre Si/Al es menor que 1 o mayor que 5 las características mecánicas no son las ideales (Van Jaarsveld, 1997).

La tecnología de los geopolímeros puede hacer posible que las emisiones de CO₂ se reduzcan alrededor de un 80% debido a que no se necesita la calcinación a altas temperaturas, comparado con la producción del cemento Portland (Davidovits, 1993). Se ha observado en los últimos años que, además de poseer bastantes aplicaciones, los geopolímeros presentan excelentes propiedades como resistencia mecánica, térmica y química. Además, permite la inmovilización de algunos contaminantes al ser incorporados eficazmente en la matriz (Van Jaarsveld et al., 1997; Comrie et al., 1988; Davidovits y Comrie, 1988).

4. OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio es valorizar y caracterizar diferentes arcillas naturales calcinadas (750°C) de Bailén (Jaén, España), así como el residuo cenizas de fondo de poda de olivo y pino en la síntesis de nuevos materiales de construcción, geopolímeros. Además, en el proyecto se pretenden alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- a) Analizar la composición de las materias primas: metacaolín, arcillas y cenizas de biomasa de un mix de poda de olivo-pino.
- b) Estudiar las distintas composiciones de las mezclas geopoliméricas en función de la relación molar Si/Al.
- c) Estudiar las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los geopolímeros obtenidos.

Con la consecución de estos objetivos específicos se habrá generado el conocimiento necesario para determinar los siguientes aspectos relativos a la viabilidad económica y al impacto social de los resultados del siguiente modo:

1) Estudiar que los geopolímeros creados presentan posibilidades para desarrollar un material de construcción con unas prestaciones o ventajas competitivas, especialmente en sostenibilidad, superiores a las que presenta el cemento Portland, ya que, en su proceso de fabricación, existe un ahorro de materia prima y de energía, así como una menor huella de carbono debido a las bajas emisiones de CO₂ liberadas en su fabricación.

2) Estudiar la posibilidad de emplear recursos naturales de las canteras arcillosas de Bailén en la generación de otros productos de construcción no convencionales.

3) Proporcionar a las plantas de biomasa una retirada sostenible de los residuos generados que se pueden valorizar mediante su uso como materia prima en la fabricación de nuevos materiales geopoliméricos.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. Materiales

Las materias primas utilizadas en la producción de los geopolímeros fueron: arcilla negra, arcilla blanca, arcilla amarilla y arcilla roja; metacaolín (MK) y cenizas de fondo de la planta Aldebarán Energía (CFA). Se usó hidróxido sódico y silicato de sodio como disolución activadora alcalina del proceso de geopolimerización.

5.1.1. Arcillas

Se usaron como fuentes de aluminosilicatos: arcilla negra, arcilla amarilla, arcilla roja y arcilla blanca (Figura 5).



Figura 5. Arcilla negra, amarilla, roja y blanca.

Estas arcillas pertenecen a los materiales neógenos de la cuenca del Guadalquivir (Vázquez y Jiménez-Millán, 2004) y han sido suministradas por Arcillas Bailén (Jaén, España). Estas materias primas son margas de color gris oscuro (arcilla negra), arcillas margosas de color amarillento con algunas intercalaciones de limos y arenas (arcilla rubia), margas arcillosas de color gris claro (arcilla blanca) (Vázquez, 2004) y arcillas pertenecientes a las Capas Rojas de la Cobertura Tabular (Vázquez y Jiménez-Millán, 2004). Para obtener un tamaño de partícula uniforme, las arcillas se trituraron y se molieron para producir un polvo con un tamaño de partícula adecuado para pasar a través de un tamiz de 150 μm .

5.1.2. Metacaolín (MK)

Como precursor para la fabricación de geopolímeros se empleó metacaolín obtenido tras calcinación a 750° C durante 4 h de caolín proporcionado por la empresa Caobar, S.A., situada en Taracena (Guadalajara) (Figura 6).



Figura 6. Metacaolín (MK).

5.1.3. Cenizas de fondo (CFA)

Las cenizas de fondo son una fuente de sílice y fueron proporcionadas por la planta de biomasa de Aldebarán Energía en Andújar (Jaén, España) (Figura 7). Las cenizas fueron molidas y tamizadas hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 150 μm .



Figura 7. Cenizas de fondo.

5.1.4. Disolución activadora

Se ha utilizado una solución de silicato de sodio e hidróxido de sodio como disolución activadora.

El hidróxido de sodio (NaOH) tiene una pureza del 98%. Como solución alcalina/activadora se ha empleado una disolución de hidróxido sódico con una concentración 8 M.

El silicato de sodio presenta una densidad de 1.365 kg/L y tiene una composición en peso de: H₂O (61.9%), SiO₂ (29.2%) y Na₂O (8.9%).

Ambos productos han sido proporcionados por la empresa Panreac S.A.

5.2. Equipos y procedimientos experimentales

5.2.1. Caracterización de las materias primas

5.2.1.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Antes de desarrollar el método experimental es esencial conocer la composición tanto de las materias primas que se van a utilizar como de los activantes (Na₂SiO₃ y NaOH), para poder determinar la cantidad necesaria y establecer las relaciones molares Si/Al con las que se debe trabajar.

La determinación de la composición química de los elementos presentes en el metacaolín, arcillas y en las CFA, se realizó mediante la técnica de FRX usando un equipo Philips Magix Pro PW-2440, compuesto por un espectrómetro secuencial de una longitud de onda dispersiva y una generación de rayos X.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica cuantitativa, cualitativa y no destructiva que emplea la emisión secundaria generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación incidente o primaria expulsa los electrones de las capas internas del átomo. Los electrones de las capas más externas

ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético que resulta de la transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración de elementos en la muestra.

5.2.1.2. Densidad real

La densidad real se determinó con helio utilizando un picnómetro AccuPyc II 1340.

5.2.1.3. Difracción de rayos-X (DRX)

Para determinar de forma cualitativa y cuantitativa las fases mineralógicas cristalinas formadas tanto en las materias primas como en los geopolímeros formados tras 28 días de curado, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).

Es una técnica que nos da información de la estructura cristalina de forma detallada, es decir, permite conocer la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas que forman el material. Debido a este ordenamiento se puede determinar sus propiedades tanto físicas como químicas.

La técnica se basa en el hecho de que los rayos X tienen una longitud de onda con igual orden de magnitud que las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, lo que produce al incidir la radiación sobre el material un fenómeno de difracción, descrito como una reflexión de los rayos X en los planos cristalinos del material. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado del cristal, se producen interferencias, tanto constructivas como destructivas, entre los rayos dispersados, debido a que la distancia entre los centros de dispersión es de igual orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, produciéndose así la difracción. Debido a ello, este ensayo consiste fundamentalmente en la medición de la desviación que sufre un haz monocromático de rayos X cuando incide sobre una muestra (Bouzón, 2015).

5.2.1.4. Distribución de tamaño de partícula

Para la distribución del tamaño de partícula se utilizó un equipo Malvern Mastersizer 2000. El equipo analiza la distribución del tamaño de partícula de cualquier material sólido disperso en medio líquido, en un rango comprendido entre 0.02 y 1500 micras con la tecnología de difracción de luz láser.

5.2.2. Preparación del activador alcalino y de los geopolímeros

5.2.2.1. Activador alcalino

Para su preparación es necesario, con anterioridad, preparar una disolución de hidróxido sódico 8M, para posteriormente añadir, lentamente y de forma continua para una mezcla lo más homogénea posible, la cantidad determinada de silicato sódico, con la ayuda de un agitador magnético (Figura 8). Una vez obtenida la solución alcalina mezclada en su totalidad, y ya que la reacción de hidróxido sódico con el agua es exotérmica, se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente medir el pH de la disolución.



Figura 8. Disolución activadora.

Las medidas del pH se efectuaron empleando un *pHmetro Basic 20* marca Crison (Figura 9). La medición indicó un valor de 13.3 de pH para las disoluciones.



Figura 9. Medida de pH con pHmetro Basic 20.

5.2.2.2. Geopolímeros

Una vez obtenida la disolución activante, se procede a la formación del geopolímero. En primer lugar, se deben mezclar las tres materias primas: MK, arcilla y CFA. Se homogeniza la mezcla de las materias primas durante 5 minutos. A continuación, y en la velocidad lenta de la amasadora, durante 2 minutos se añade el activador alcalino. Finalmente, tras este tiempo, se homogeniza la masa geopolimérica durante 10 minutos, en velocidad rápida de la amasadora.

La amasadora eléctrica que se ha usado (Figura 10), es de rotación planetaria, tiene dos velocidades, una capacidad de 5 litros y pertenece a *Producción de Equipos Técnicos e Industriales, S. A.*



Figura 10. Amasadora eléctrica.

El proceso de vertido de la mezcla en los moldes, en este caso, frascos de polietileno (Figura 11), se realiza poco a poco, llenándolos hasta una determinada altura y golpeando con la mesa de sacudidas (de la empresa *Producción de Equipos Técnicos e Industriales, S. A.*) como se puede ver en la Figura 12, para eliminar las burbujas y conseguir una mejor compactación del material geopolimérico.



Figura 11. Frascos de polietileno.



Figura 12. Mesa de sacudidas.

A continuación, los moldes se trasladan a la cámara climática a 60°C, saturados en agua (Figura 13).



Figura 13. Cámara climática.

Las muestras son desmoldadas tras sacarlas de la estufa a las 24 horas y se curan a temperatura ambiente hasta la edad de curado correspondiente, que en este proyecto es 7 y 28 días (Figura 14).



Figura 14. Muestras desmoldadas: MK; MK-CFA; MK-CFA-AA; MK-CFA-AR; MK-CFA-AB y MK-CFA-AN.

5.2.3. Caracterización de los geopolímeros

5.2.3.1. Determinación de las propiedades físicas

Para poder establecer las propiedades físicas y mecánicas de los geopolímeros, se determina el diámetro y la altura de cada muestra, a continuación, se pesan en una balanza analítica para poder determinar la masa seca de cada una de las muestras. Posteriormente se sumergen en un baño de agua de agua a temperatura ambiente hasta saturación.

Para determinar tanto la absorción de agua de los geopolímeros, como su densidad y porosidad aparente, se pesan las muestras húmedas, tras haberlas tenido en el baño durante 24 horas, en la balanza analítica obteniéndose la “masa saturada”, a continuación, se pesan los geopolímeros en la balanza hidrostática donde se obtiene la “masa hidrostática”. Finalmente se dejan secar a temperatura ambiente durante 24 horas, preparándolas así para determinar su resistencia a la compresión.

Para la determinación del peso de las muestras se utilizó una balanza analítica Cobos de Precisión y una balanza hidrostática.

5.2.3.2. Porosidad aparente (%)

La porosidad aparente hace referencia a la cantidad de poros en un volumen de sólido poroso. El ensayo se realizó según la norma ASTM C373 (ASTM C373, 1994). Se mide en porcentaje y su cálculo viene en la Ecuación 5:

$$\text{Porosidad aparente (\%)} = \frac{M. \text{ saturada} - M. \text{ seca}}{M. \text{ saturada} - M. \text{ hidrostática}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

5.2.3.3. Densidad aparente (Kg/m³)

La densidad aparente de un material es la relación que existe entre el peso de la muestra seca y su volumen aparente incluyendo los poros accesibles e inaccesibles. Cuanto menos poroso sea el geopolímero más próximas serán sus densidades aparentes y real. Una elevada densidad aparente significa que el geopolímero será muy resistente y duro, mientras que, por el contrario, con una

densidad baja el geopolímero es poroso y muy absorbente. Por ello los factores que afectan a la densidad aparente son la composición y la estructura. La densidad aparente se determinó según la norma UNE-EN 772-13 (UNE-EN 772-13, 2001) (Ecuación 6):

$$\text{Densidad aparente} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{M. \text{seca}}{M. \text{saturada} - M. \text{hidrostática}} \cdot 1000 \quad (\text{Ec. 6})$$

5.2.3.4. Absorción de agua (%)

Si colocamos en agua un geopolímero seco, se genera un gradiente de presión entre el interior y el exterior, produciéndose una adsorción capilar que transporta el líquido desde las partes más húmedas hacia las más secas. Este movimiento se crea por la densidad, viscosidad y tensión superficial del líquido, y también por las características del sólido poroso, como la permeabilidad, estructura de los poros y energía superficial. El cálculo de la absorción de agua (Ecuación 7), se realizó por la diferencia de peso entre las muestras secas y las muestras saturadas en agua (sumergidas en agua hirviendo durante 2 horas) de acuerdo con la norma ASTM C373 (ASTM C373, 1994):

$$\text{Absorción (\%)} = \frac{M. \text{saturada} - M. \text{seca}}{M. \text{seca}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

5.2.3.5. Determinación de las propiedades mecánicas

La resistencia a la compresión se ha realizado de acuerdo con la norma EN 772-1:2011 (EN 772-1, 2011), sobre 5 probetas de cada tipo empleando una prensa MTS 810 Material Testing Systems (Figura 15). Todas las probetas fueron sometidas a un esfuerzo normal progresivamente creciente, aplicando la carga centrada en la cara superior de la probeta (Figura 16). La resistencia a la compresión de cada probeta se obtuvo dividiendo la carga máxima alcanzada, F , por la superficie sometida a carga, F , siendo expresada en N/mm^2 con precisión de 0.1 N/mm^2 . La superficie a considerar corresponde al área bruta de las piezas calculada multiplicando la longitud por la

anchura de la probeta según la norma EN 772-16 (EN 772-16, 2011), y expresada en mm².



Figura 15. Máquina del ensayo de compresión.

Los resultados de resistencia a la compresión se obtendrán utilizando la siguiente fórmula (Ecuación 8):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Ec. 8})$$

en la que:

σ = Resistencia a la compresión (MPa).

F = es la carga máxima de rotura determinada experimentalmente (N).

A = es el área transversal de la muestra sobre la que actúa la fuerza de compresión (mm²), donde $A = \pi \cdot R^2$.



Figura 16. Detalle de la probeta en la máquina de compresión.

5.2.3.6. Determinación de la conductividad térmica

Para la determinación de la conductividad térmica de los geopolímeros se fabricaron probetas con un diámetro de aproximadamente 55 mm. La conductividad térmica de los geopolímeros tras 28 días de curado se determinó a 10 °C utilizando un medidor de flujo de calor FOX 50 TA Instruments de acuerdo con la norma ISO 8302 (ISO 8302, 1991) (Figura 17).



Figura 17. Equipo de conductividad térmica.

5.2.3.7. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La absorción de radiación electromagnética de frecuencia igual a la del oscilador armónico produce un cambio en el estado energético vibracional de la molécula, es decir, la radiación IR provoca cambios en la vibración de las moléculas. La espectrometría infrarroja consiste en que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional. Los fotones producidos en el IR poseen poca energía como para producir transiciones eléctricas, pero pueden provocar que los enlaces se estiren y doblen, es decir, pueden causar vibración en las moléculas en las cuales los átomos cambian su posición relativa. Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio neto en su momento dipolar, originado por su movimiento de vibración o rotación.

Hay dos tipos fundamentales de vibración: tensión (stretching), donde la distancia entre los átomos aumenta y disminuye alternativamente, manteniéndose los átomos en el mismo eje de enlace; y flexión (bending), donde se mantiene la distancia interatómica pero la posición de los átomos cambia respecto al eje del enlace, debido a ello se modifica el ángulo del enlace.

Gracias a la técnica FTIR, se puede conocer la información de los tipos de enlaces químicos presentes en los geopolímeros formados en este trabajo. Se ha empleado un equipo de espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada y transformada de Fourier (ATR-FTIR) modelo Vertex 70 de Bruker.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Caracterización de las materias primas

6.1.1. Distribución del tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula de las materias primas metacaolín (MK), arcilla rubia (AA), arcilla negra (AN), arcilla roja (AR), arcilla blanca (AB) y de las cenizas de fondo de olivo-pino (CFA) se muestra en la Figura 18. El tamaño medio de las partículas de arcillas oscila entre, D50, 25,2 y 39,9 μm de la arcilla roja y negra, respectivamente, mientras que el tamaño de partícula promedio de las cenizas de fondo es ligeramente superior 52,6 μm y el del metacaolín es más fino 9,6 μm . La fracción principal del MK y de las arcillas está constituida por partículas del tamaño del limo (2-63 μm), mientras que las CFA están constituidas principalmente por partículas del tamaño de la arena (63-2000 μm) (Tabla 1).

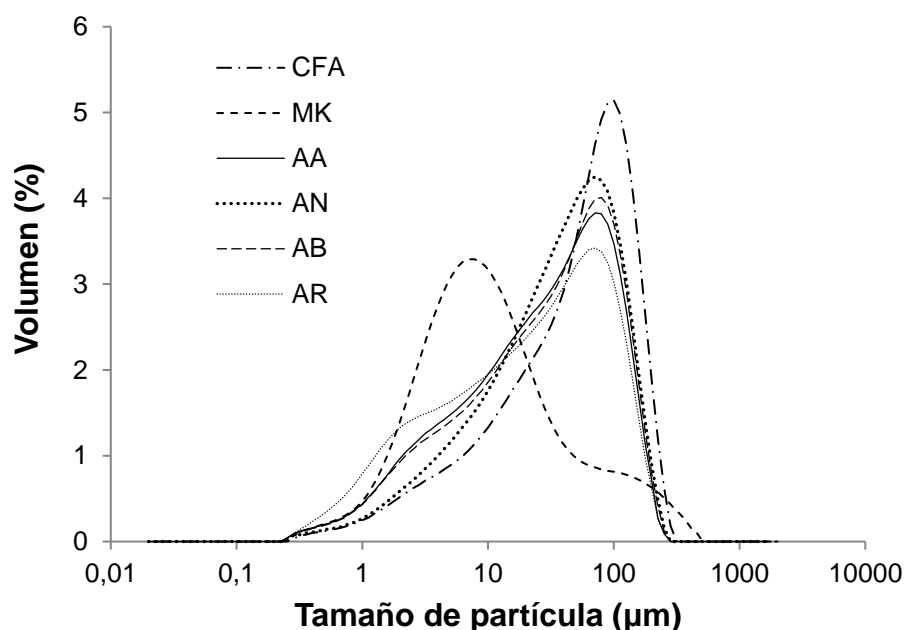


Figura 18. Distribución de tamaño de partícula de las materias primas.

Distribución del tamaño de partículas (mm)	MK (%)	CFA (%)	AN (%)	AB (%)	AA (%)	AR (%)
Contenido en arcilla (< 0,002)	8,13	15,25	2,92	4,50	4,64	7,69
Contenido en limo (0,002-0,063)	78,98	33,25	54,58	55,72	57,82	59,06
Contenido en arena (0,063-2)	12,89	51,51	52,51	39,76	37,53	33,25

Tabla 1. Distribución de tamaño de partículas de las materias primas.

6.1.2. Densidad real

Los datos de densidad real con helio se muestran en la Tabla 2. Se puede observar que las arcillas son más densas, presentando una densidad similar las arcillas blancas y negras y las arcillas rubia y roja. El metacaolín presenta una densidad inferior, siendo las cenizas de fondo de olivo-pino la materia prima menos densa.

Muestra	Densidad Promedio (g/cm ³)	Desviación Estándar (g/cm ³)
MK	2,6307	0,0013
CFA	2,5463	0,0004
Arcilla Negra	2,7887	0,0008
Arcilla Blanca	2,7806	0,0014
Arcilla Amarilla	2,7217	0,0013
Arcilla Roja	2,7211	0,0009

Tabla 2. Densidad real con He de las materias primas.

6.1.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La Tabla 3 muestra la composición química de las materias primas determinada por FRX. Se puede observar que el MK está compuesto principalmente de SiO₂ y Al₂O₃. Las arcillas y las CFA presentan el mayor contenido en SiO₂ y Al₂O₃, pero además presentan cantidades considerables de otros elementos como CaO (AB, AA, CFA y AN), Fe₂O₃, MgO y K₂O.

Compuesto	MK	CFA	A. Negra	A. Blanca	A. Amarilla	A. Roja
SiO ₂	58,03	46,10	51,82	48,49	48,08	55,70
Al ₂ O ₃	40,29	12,04	14,90	12,76	12,77	21,19
Fe ₂ O ₃	0,42	4,78	4,95	4,75	4,69	8,05
MnO	0,01	0,09	0,02	0,06	0,06	0,09
MgO	0,11	3,71	2,01	3,16	3,16	2,94
CaO	0,09	19,65	13,68	23,78	23,6	3,01
Na ₂ O	0,02	0,78	0,80	0,41	0,41	0,37
K ₂ O	0,39	4,59	2,89	2,21	2,23	5,77
TiO ₂	0,15	0,83	0,84	0,66	0,67	0,93
P ₂ O ₅	0,07	1,12	0,13	0,15	0,15	0,15
SO ₃	0,01	0,41	5,53	0,05	0,13	0,07
LOI	0,36	5,58	2,20	3,11	3,69	1,49
Total	99,95	99,68	99,77	99,59	99,64	99,76

Tabla 3. Composición química de las materias primas.

6.1.4. Caracterización mineralógica (DRX)

Las arcillas tras el proceso de calcinación a 750°C presentan como especie mineralógica cristalina principal el cuarzo (Figura 19), presentando en menor proporción picos correspondientes a calcita, feldespatos y filosilicatos como illita y moscovita. En la arcilla roja está presente además hematita:

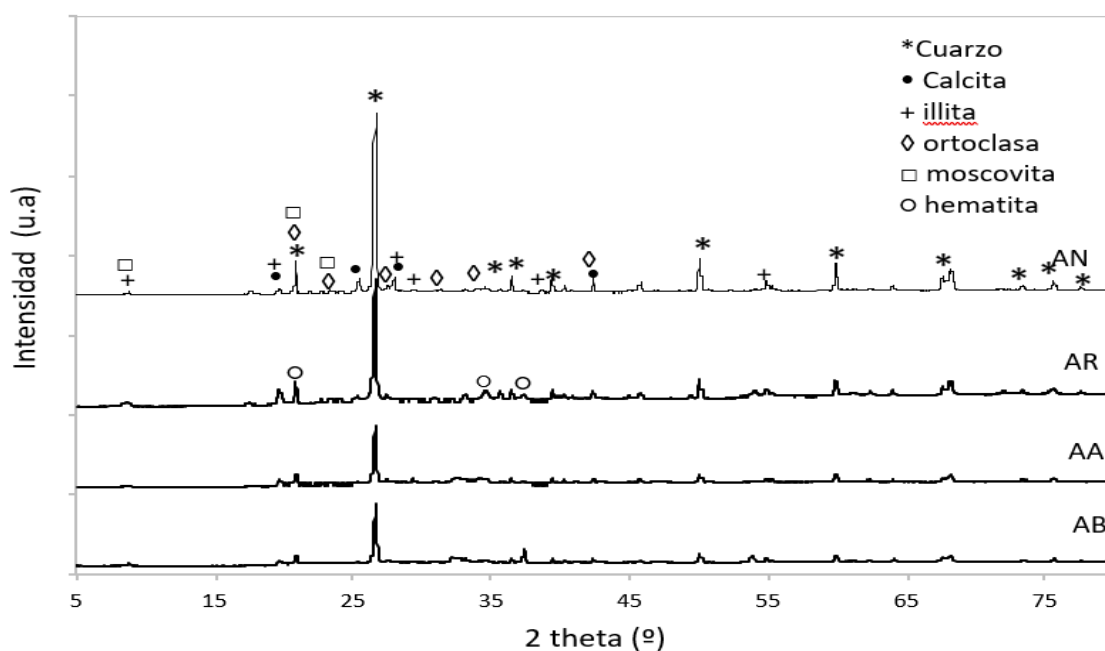


Figura 19. DRX de las materias primas a 750°C.

En la Figura 20 se muestra el patrón de DRX del caolín tras el proceso de cocción a 750°C, se observa como fase cristalina principal el cuarzo, no observándose los picos de difracción de la caolinita, lo que indica su transformación en metacaolín acompañada de un levantamiento de la línea base en la región 2 theta 20-30 ° que indica la amorfidad del material (Kakali, 2001).

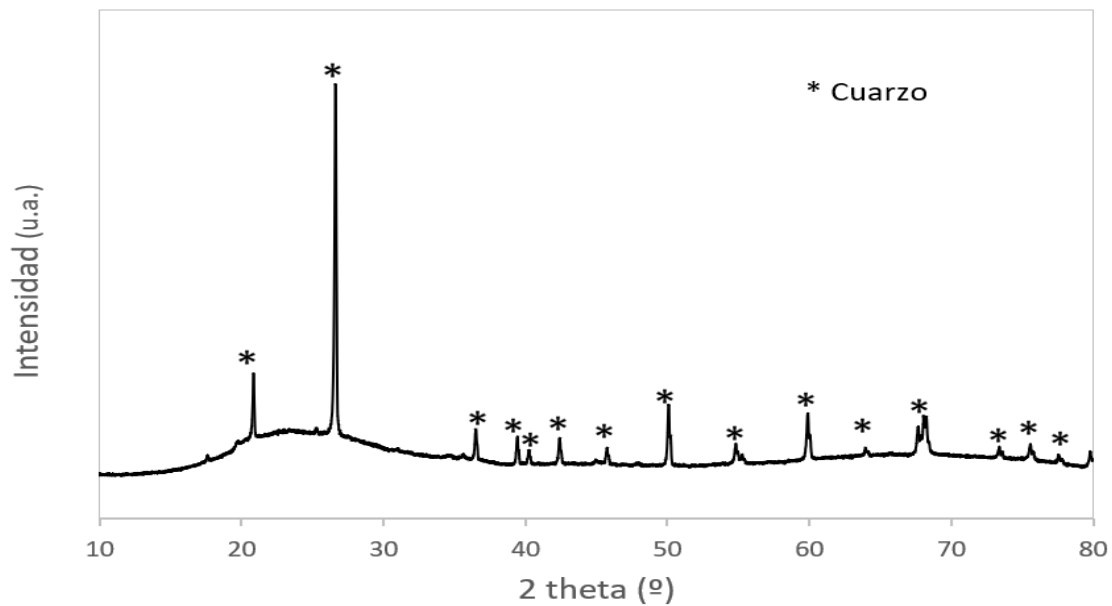


Figura 20. DRX del caolín.

El patrón de difracción de las CFA (Figura 21), indica que están compuestas principalmente por sílice y carbonato cálcico, presentando además un gran número de pequeños picos de difracción correspondientes al óxido de calcio y algunos aluminosilicatos, de acuerdo con los datos de FRX.

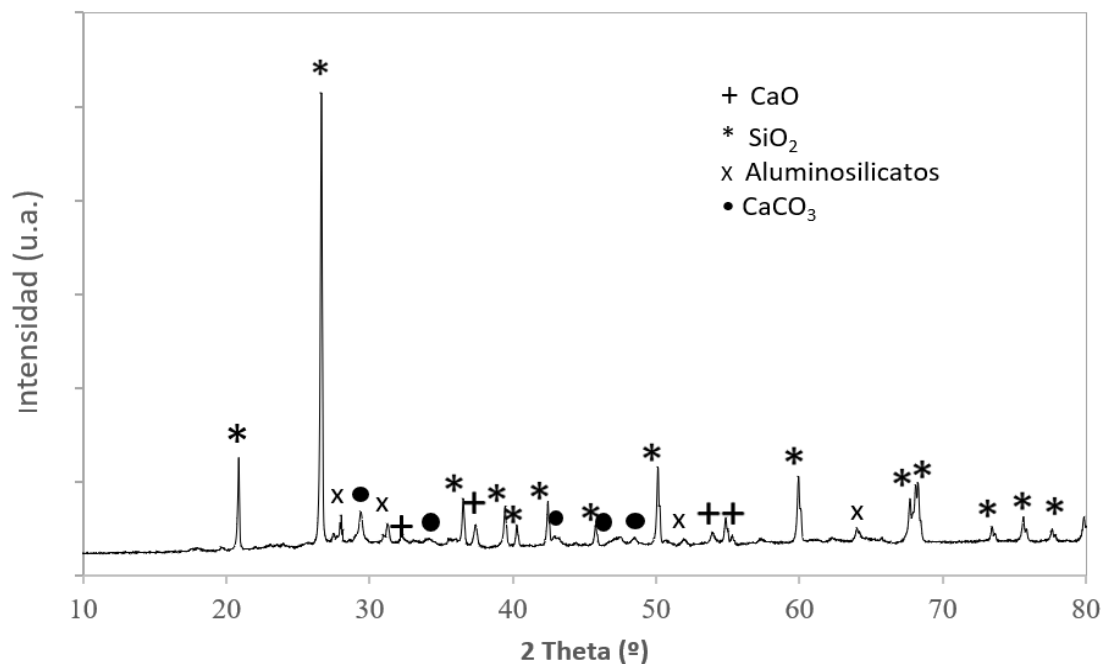


Figura 21. DRX de las CFA.

6.2. Caracterización de los geopolímeros

Para la preparación de los geopolímeros se emplean diferentes proporciones de materias primas (Tabla 4). Para las probetas control se emplea sólo como materia prima MK. Se realizan probetas en las que un 33,3 % de MK se sustituye por CFA y por tanto contienen un 66,66 % de MK, así como otras probetas en las que un 33,33 % fue sustituido por diferentes tipos de arcillas (arcilla amarilla (AA); arcilla roja (AR); arcilla blanca (AB) y arcilla negra (AN) y un 33,3 % por cenizas de fondo de biomasa de pino y olivo. Se puede observar que la relación Si/Al aumenta al introducir las CFA incrementándose de 1,6 a 2,0. La sustitución de MK por arcillas supone un nuevo incremento de la relación molar Si/Al incrementando desde 2,1 cuando se emplea como materia prima arcilla amarilla hasta 2,7 cuando se adiciona arcilla negra.

Relación Si/Al	Relación Na/Si	MK (g)	Arcilla (g)	CFA (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	H ₂ O (g)	NaOH (g)	M mol/L	pH solución
1,6	0,7	450	-	-	300	195	64	8	13,3
2	0,9	300	-	150	300	195	64	8	13,3
2,7	0,7	150	N150	150	300	195	64	8	13,3
2,6	0,6	150	B150	150	300	195	64	8	13,3
2,1	0,9	150	A150	150	300	195	64	8	13,3
2,5	0,7	150	R150	150	300	195	64	8	13,3

Tabla 4. Cantidades usadas para una muestra de geopolímero.

El elevado pH=13.3 de la solución activante favorece la disolución de los precursores sólidos silicoaluminosos.

6.2.1. Caracterización mineralógica por DRX de los geopolímeros.

Se han obtenido diferentes difractogramas en función de la composición del geopolímero y del tiempo de curado. En las Figuras 22-27 se observa la influencia del tiempo de curado de los geopolímeros MK; MK-CFA; MK-CFA-AA; MK-CFA-AR; MK-CFA-AB y MK-CFA-AN. Además, como comparativa se muestra el patrón de DRX de las materias primas empleadas en cada caso.

En los geopolímeros control se puede observar que la fase cristalina cuarzo presente en la materia prima MK está presente también en los geopolímeros. En el resto de geopolímeros se observan además de los picos de difracción correspondientes al MK, picos de difracción correspondientes a los precursores CFA y arcillas como el carbonato cálcico y la hematita, está última fase presente en los geopolímeros que emplean como materia prima arcilla roja.

En todos los geopolímeros los picos de difracción observados tienen menor intensidad que en las materias primas, indicando que la superficie de los cristales se ve atacada debido al medio agresivo en el que se encuentran, no apareciendo nuevas fases cristalinas en el proceso de geopolimerización. La microestructura de estos materiales está constituida fundamentalmente por una fase vítrea, donde el halo ubicado en el rango 2θ entre 25° y 35° es atribuido a la fase gel de aluminosilicatos (Palomo, 1992; Barbosa, 2000), y a la ausencia de un ordenamiento de corto alcance

de los óxidos metálicos (Yang, 2000). La intensidad de este halo, centrado alrededor de 28° , permite concluir que el material está constituido por una gran cantidad de fase en estado amorfo, que ligeramente se incrementa con el tiempo de curado.

El desplazamiento observado en el halo del MK precursor (20° - 30°) tras la activación alcalina y posterior geopolimerización (25° - 35°) es inducido por los cationes alcalinos que promueven la disolución y posterior destrucción de la estructura de silicoaluminatos del sólido para dar lugar al gel aluminosilicato de sodio (Palomo, 1992; Lee, 2002).

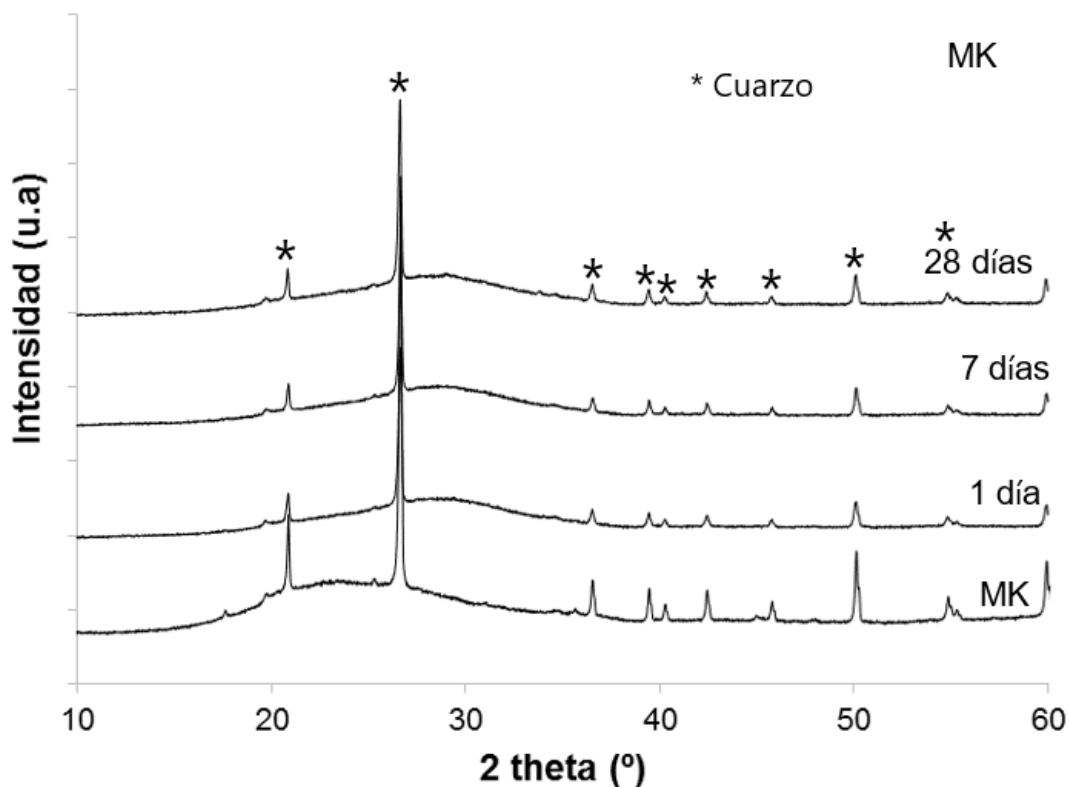


Figura 22. DRX del geopolímero MK.

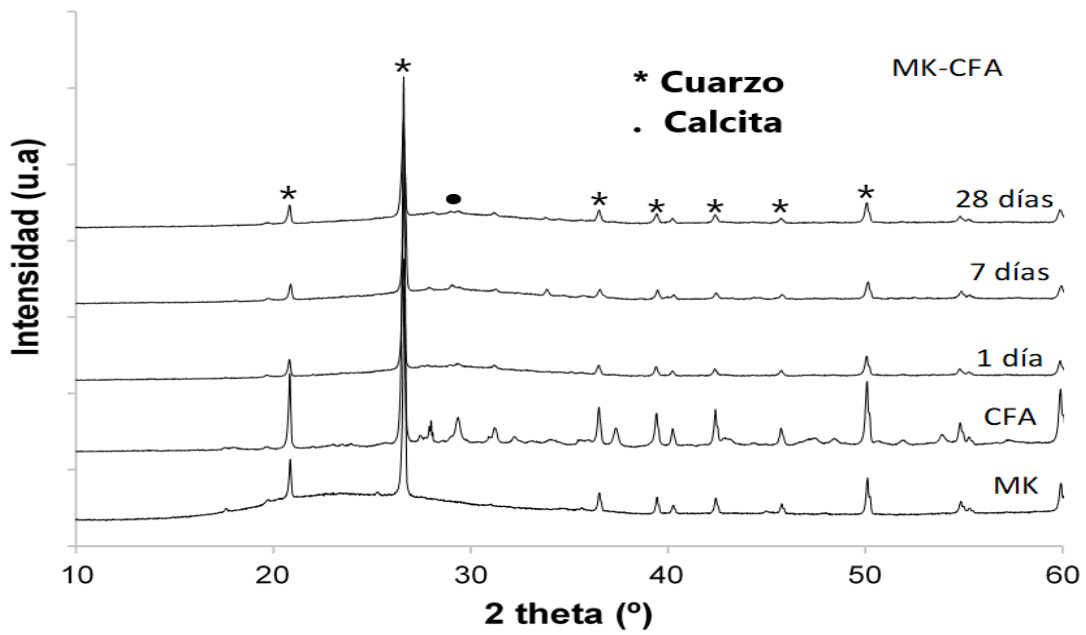


Figura 23. DRX del geopolímero MK-CFA.

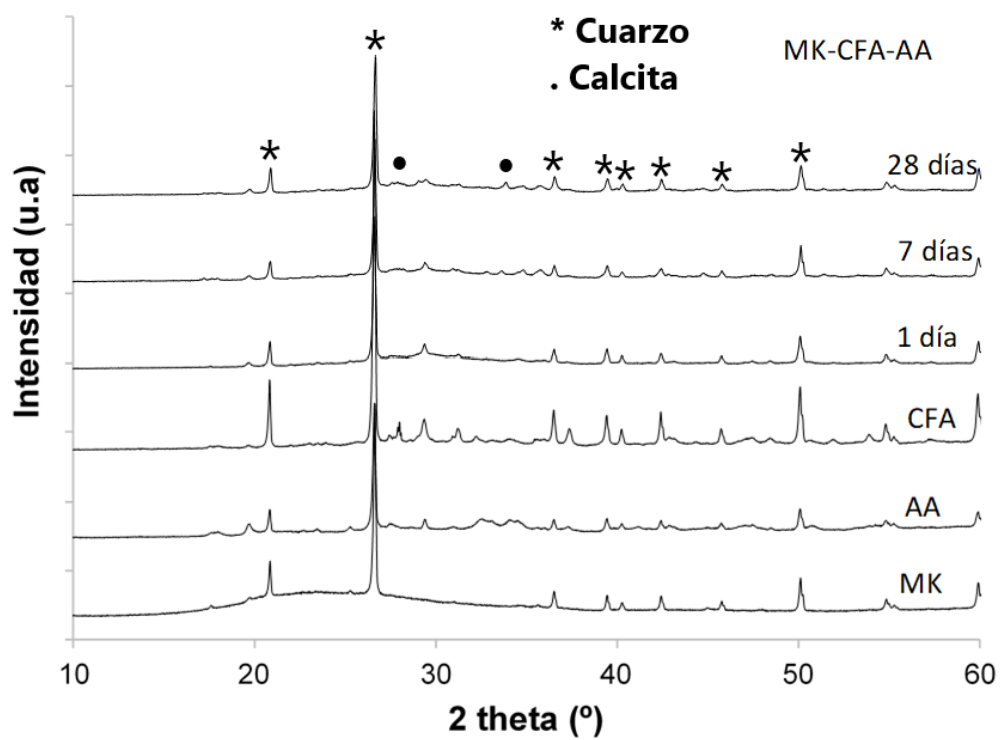


Figura 24. DRX del geopolímero MK-CFA-AA.

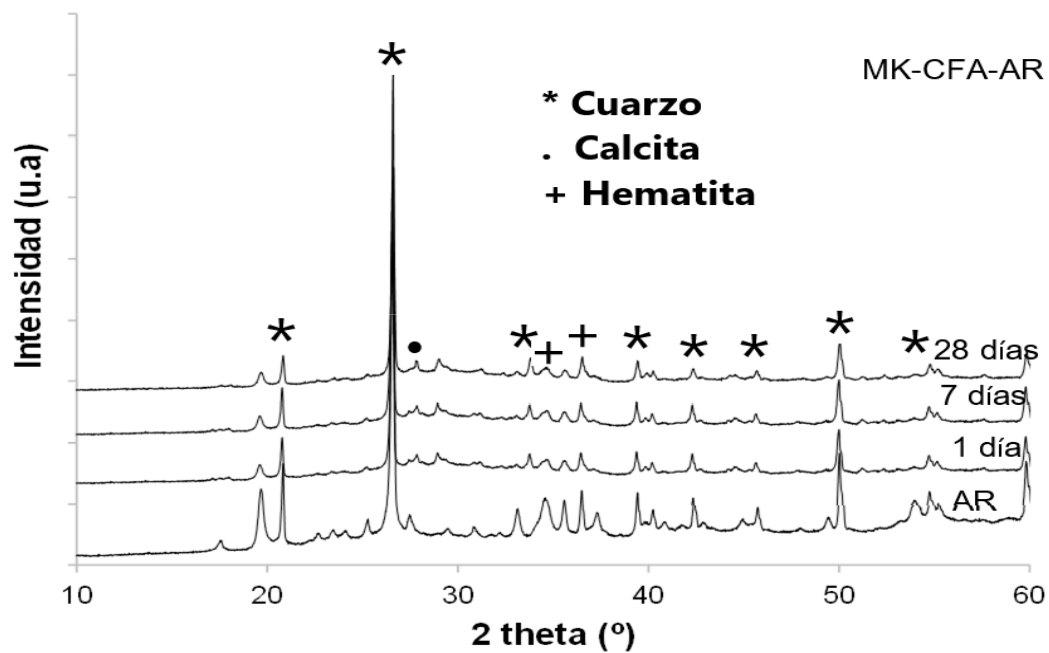


Figura 25. DRX del geopolímero MK-CFA-AR

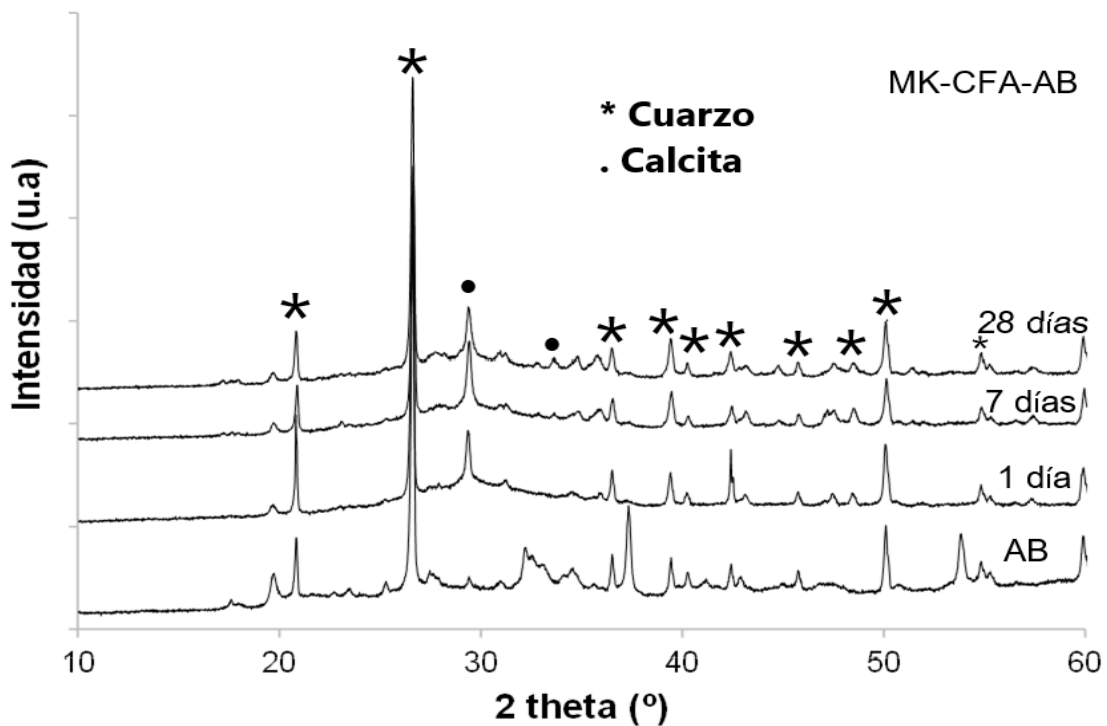


Figura 26. DRX del geopolímero MK-CFA-AB

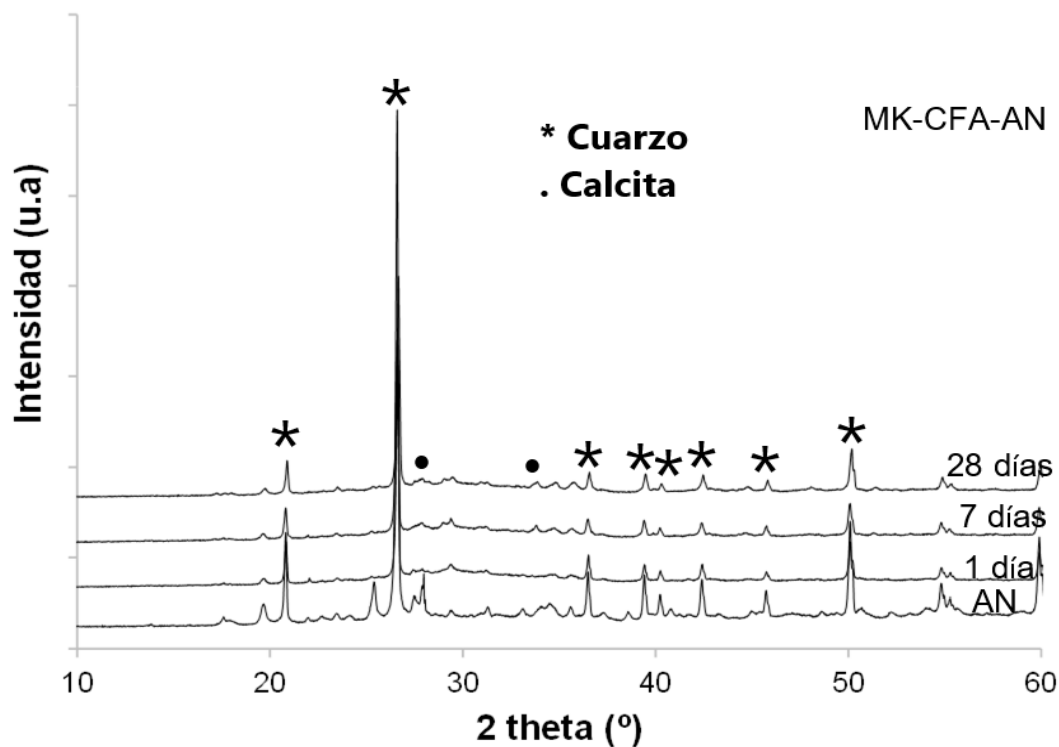


Figura 27. DRX del geopolímero MK-CFA-AN.

En la Figura 28 se puede observar el espectro de difracción de rayos X de los distintos geopolímeros fabricados tras 28 días de curado. Se puede observar la presencia de picos de difracción presentes en las materias primas, así como de sustancias amorfas, debido a las desviaciones observadas en la línea base entre los valores de 2θ comprendidos entre 25° y 35° , que indica que en todos ellos durante la reacción de geopolimerización se forma el gel geopolimérico amorfo. Este halo es ligeramente menos intenso en las muestras MK-CFA-AA (Figura 29) y MK-CFA-AN, indicando la presencia de menor cantidad de gel geopolimérico en estos especímenes que en los geopolímeros que emplean como materia prima arcilla blanca (Figura 30) y arcilla roja.

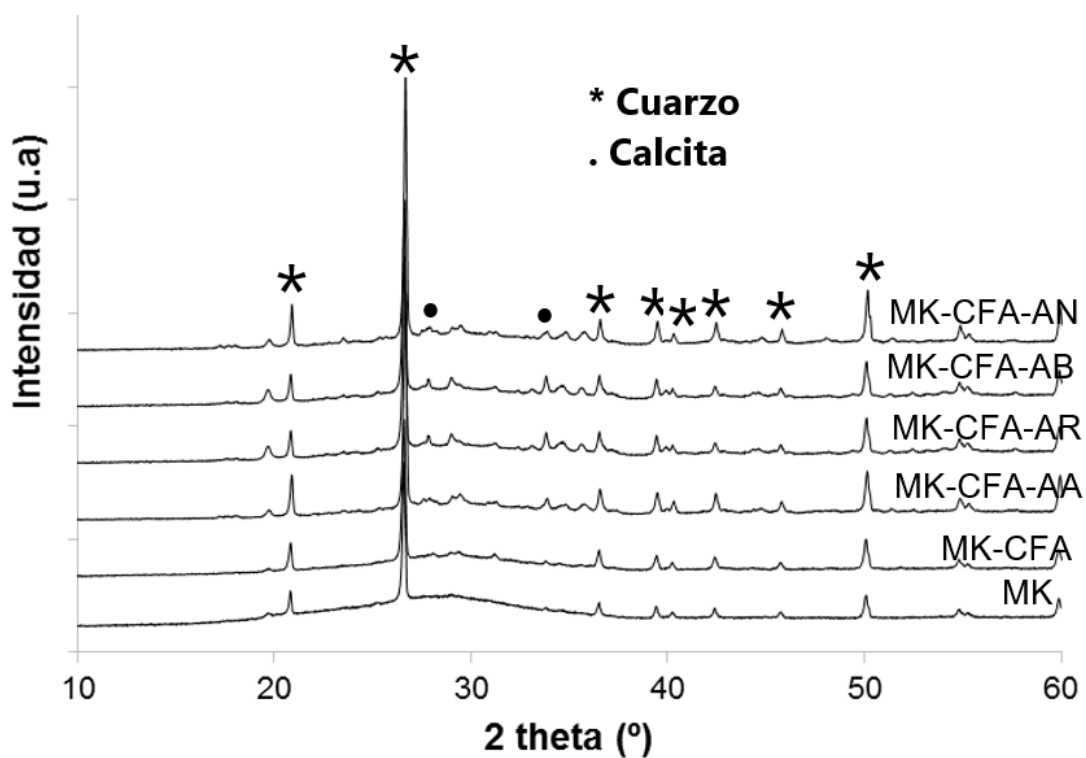


Figura 28. DRX de los distintos geopolímeros tras 28 días de curado.

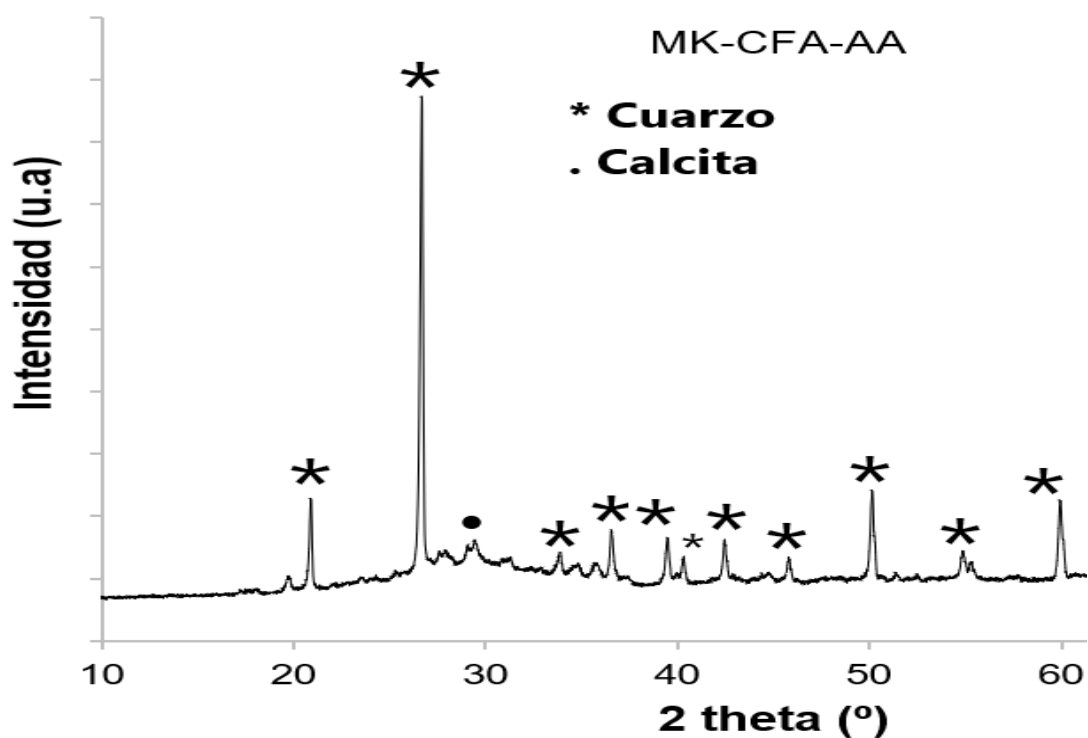


Figura 29. DRX geopolímero MK-CFA-AA.

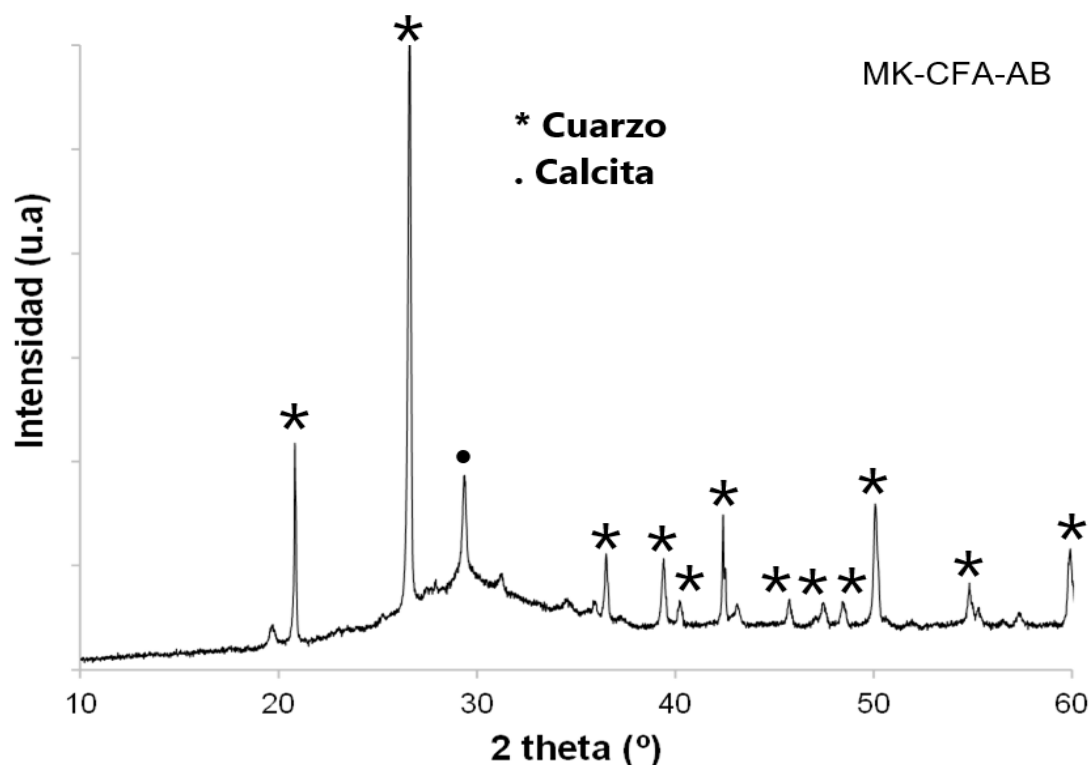


Figura 30. DRX geopolímero MK-CFA-AB.

6.2.2. Espectrografía infrarroja (FTIR).

La caracterización de sistemas geopoliméricos a través de FTIR puede contribuir a comprender los fenómenos que se desarrollan por efecto de la síntesis u otro tipo de tratamiento aplicado con base al cambio o desplazamiento de las bandas detectadas, debido a que el elevado contenido de fase amorfa impide un análisis profundo a través de DRX.

En la Figura 31 se muestra el espectro FTIR de los geopolímeros control tras 28 días de curado, y la del precursor MK. El proceso de geopolimerización de la fuente de aluminosilicatos puede ser comprobado a partir de la desaparición o modificación de algunas de las bandas características del Metacaolín (MK), particularmente la ubicada a 1058 cm^{-1} . Esta señal presenta un desplazamiento hacia menores frecuencias (972 cm^{-1}) con la incorporación de la solución activante y cuyo desplazamiento está asociado a la disolución de la fuente de aluminosilicatos, lo cual

es típico en la geopolimerización del grupo silicato con la formación del gel geopolimérico. Este hecho es la huella dactilar del proceso de geopolimerización. La amplitud de la banda centrada en 972 cm^{-1} puede ser debida a la superposición de diferentes tipos de bandas vibracionales relacionadas al enlace T–O, donde T puede ser Si o Al, es decir Al–O–Si, Si–O–Al, o Si–O–M (M:Na) (Hajimohammadi et al., 2017). El desplazamiento observado en FTIR concuerda con el desplazamiento observado en el halo amorfo en los diagramas de DRX. Otra banda que desaparece en el material geopolimérico es la ubicada en 796 cm^{-1} , atribuida a la especie AlO_4 del metacaolín.

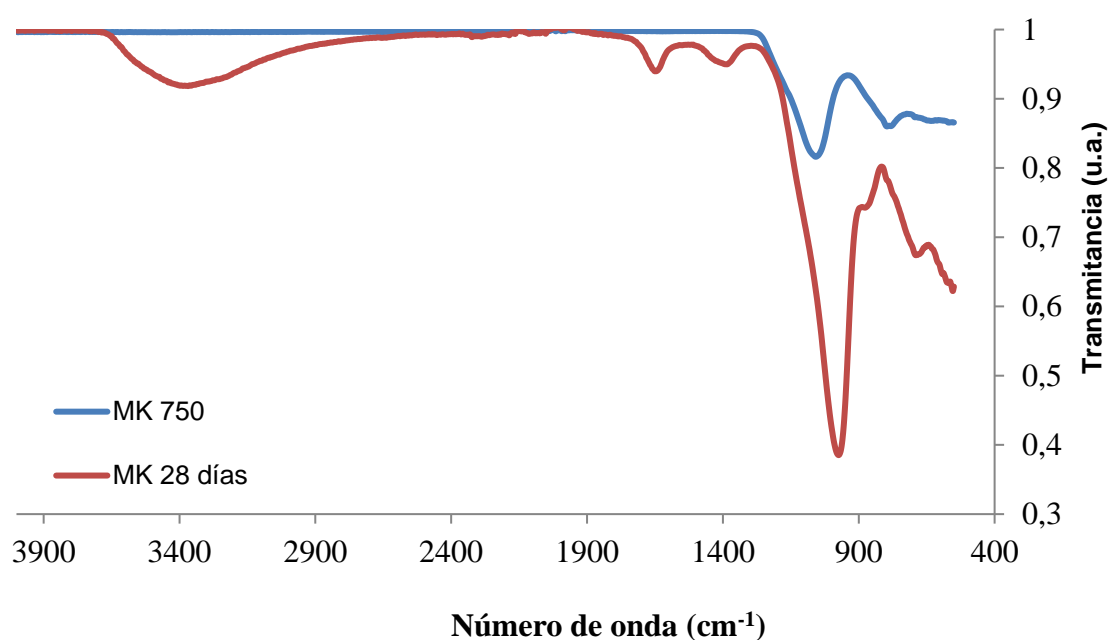


Figura 31. FTIR del geopolímero control MK tras 28 días de curado y del precursor MK.

La sustitución de MK por un 33,33 % de CFA (Figura 32) y la sustitución adicional de otro 33,33 % de MK por distintos tipos de arcillas naturales calcinadas, AA, AR, AB y AN tras 28 días de curado (Figuras 33-36) muestran diferencias con respecto a los espectros FTIR de los precursores empleados. En las cenizas de fondo y en los distintos tipos de arcillas se observa una banda centrada a 987 cm^{-1} en el residuo y entre $990-984\text{ cm}^{-1}$ en los distintos tipos de arcillas asignadas a los modos de estiramiento del enlace Si–O presentes en las materias primas. En todos los geopolímeros se puede observar un desplazamiento de esta banda hacia números de onda menores, ($970-975\text{ cm}^{-1}$) indicando la formación del gel geopolimérico. La

magnitud de esta banda se asigna fundamentalmente a la naturaleza amorfa del material, así como al ordenamiento de corto alcance de los tetraedros de Si y Al.

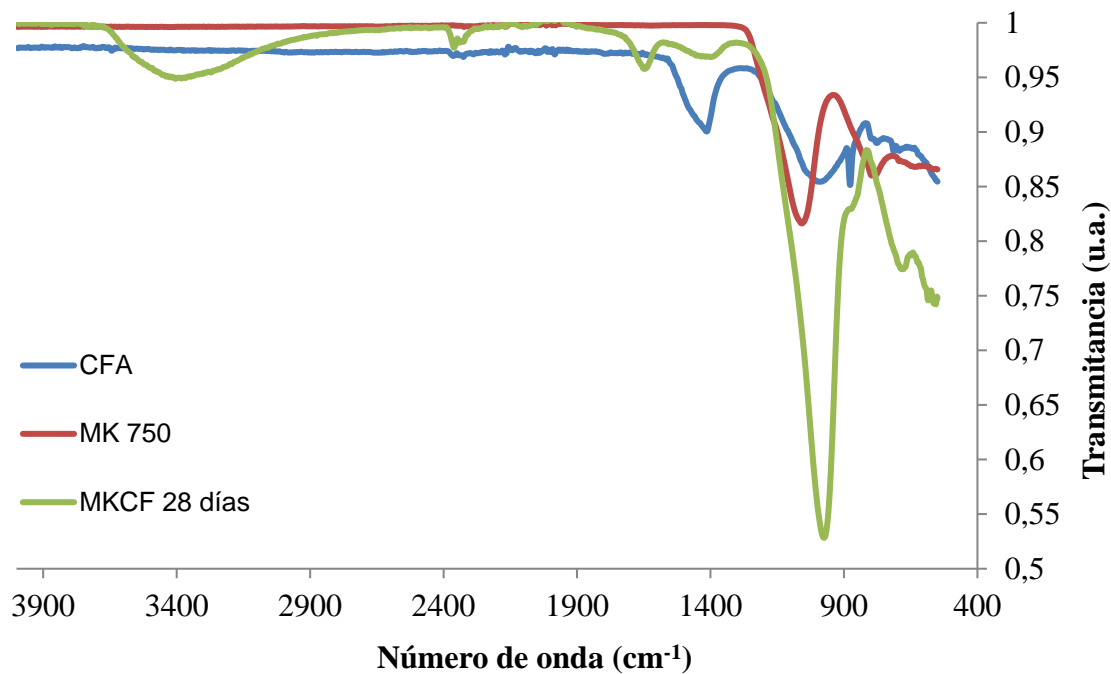


Figura 32. FTIR del geopolímero MK-CFA tras 28 días de curado y de los precursores MK y CFA.

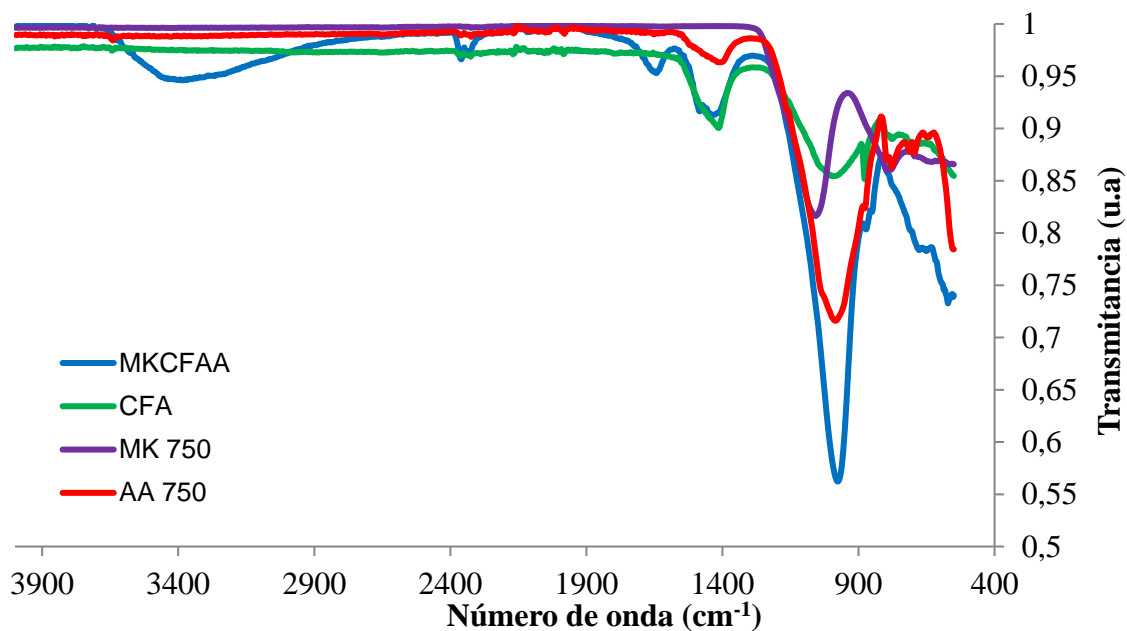


Figura 33. FTIR geopolímero MK-CFA-AA tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AA.

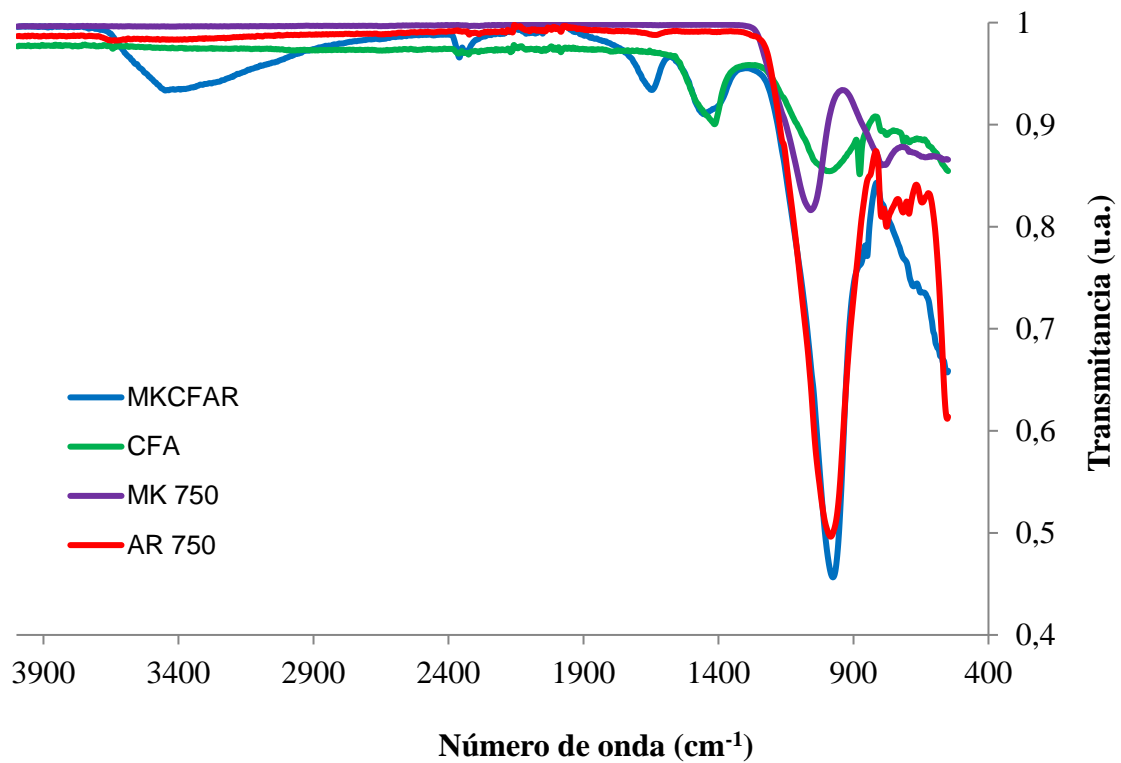


Figura 34. FTIR geopolímero MK-CFA-AR tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AR.

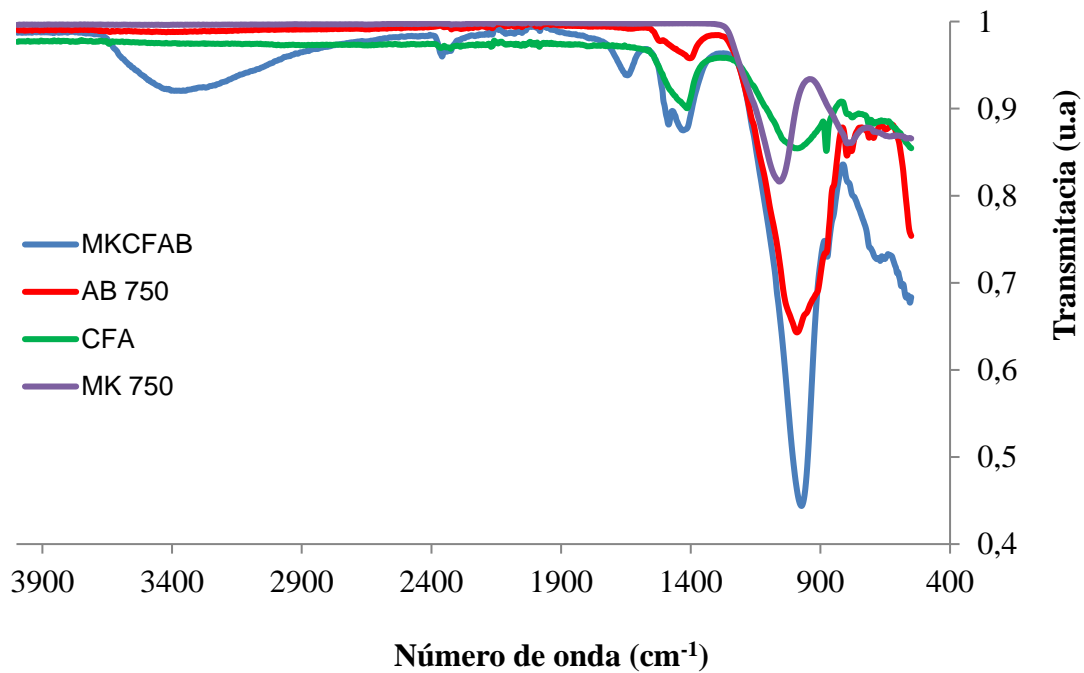


Figura 35. FTIR del geopolímero MK-CFA-AB tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AB.

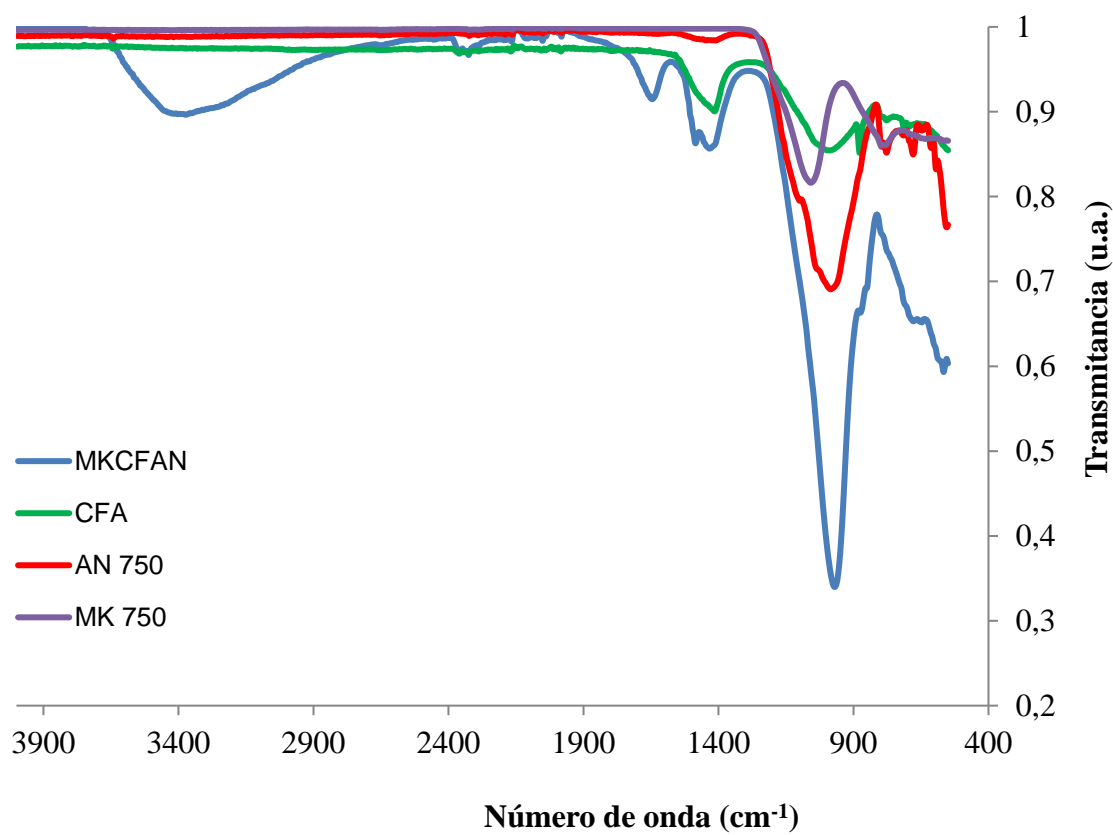


Figura 36. FTIR del geopolímero MK-CFA-AN tras 28 días de curado y de los precursores MK, CFA y AN.

En la Figura 37 se representan los espectros FTIR para los distintos geopolímeros fabricados tras un tiempo de curado de 28 días. En todos los geopolímeros podemos observar una banda amplia centrada a 3368-3449 cm⁻¹ atribuida a la vibración de tensión del enlace -OH del agua molecular presente de forma libre o físicamente absorbida en la superficie o los poros del gel. También se puede distinguir una segunda banda centrada a aproximadamente 1643-1647 cm⁻¹ que corresponde a la vibración por deformación del enlace H-OH, ya que el alto contenido de álcalis en la solución del poro evita la evaporación del agua. La mayor intensidad de la banda se puede atribuir al mayor número de moléculas de agua presentes en el geopolímero a medida que se incrementa la relación SiO₂/Al₂O₃. A 1455 cm⁻¹ se puede ver una banda que corresponde a las vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces C-O que indican la presencia de carbonatos.

Las bandas ubicadas alrededor de 1430 cm^{-1} pueden ser atribuidas a vibraciones de tensión asimétrica del enlace C–O de carbonatos presentes en el geopolímero; esta se complementa con una banda tipo hombro ubicada aproximadamente en 870 cm^{-1} que corresponde a la vibración por deformación simétrica del enlace O–C–O. La presencia de carbonatos posiblemente se debe a la interacción del material con el CO_2 del medio ambiente, para formar carbonatos de sodio y/o calcio.

Las bandas ubicadas en la región entre 600 cm^{-1} y 800 cm^{-1} están relacionadas a las vibraciones de tensión del enlace Al–O, específicamente para iones Al con coordinación 4. Las bandas ubicadas en la región entre 400 y 600 cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones por deformación del enlace Si–O–Si y A–O–Si. Por tanto, las bandas ubicadas entre 500 y 800 cm^{-1} se denominadas bandas de vibración tipo SBU “Secondary Building Units”, y su posición depende de la forma organizativa de los tetraedros SiO_4 y AlO_4 , bien en anillos simples o dobles y que pueden poseer entre 4, 5 o 6 unidades por anillo (Fernández-Jiménez et al., 2005).

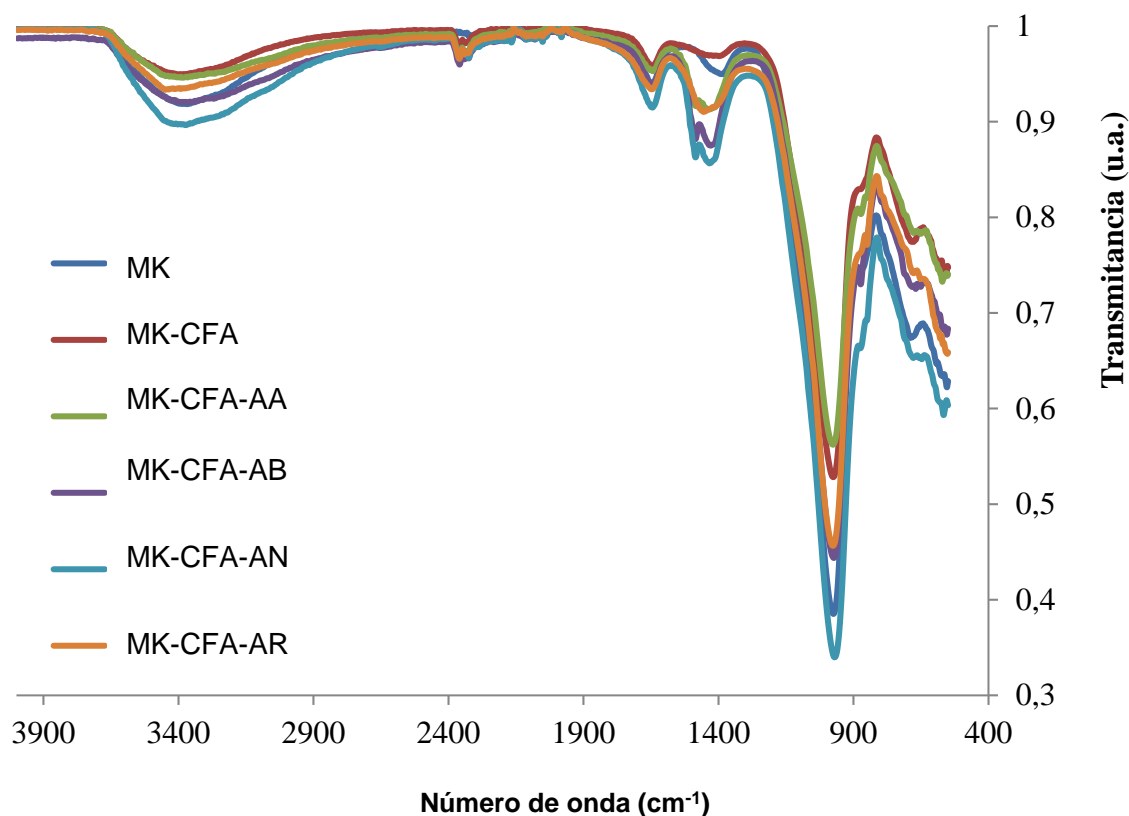


Figura 37. FTIR de los geopolímeros tras 28 días de curado.

En la Figura 38 se observa la influencia del tiempo de curado en la reacción de geopolimerización del geopolímero MK-CFA. Se puede observar una disminución de las bandas centradas a aproximadamente 1650 y 3400 cm^{-1} indicando un consumo de agua durante el avance de la reacción de geopolimerización con el tiempo de curado. Este hecho viene corroborado por el desplazamiento de la banda centrada a aproximadamente 970 cm^{-1} (Figura 39) hacia mayores números de onda a medida que se incrementa el tiempo de curado, lo que indica un avance de la reacción de geopolimerización con la formación del gel geopolimérico responsable del endurecimiento del material, como ocurre en otros sistemas geopoliméricos similares (Duxson et al, 2007; Hajimohammadi et al., 2011). No obstante, tras 7 días de curado apenas se observan diferencias en los espectros FTIR, indicando que para este tiempo de curado prácticamente se han completado las reacciones de geopolimerización.

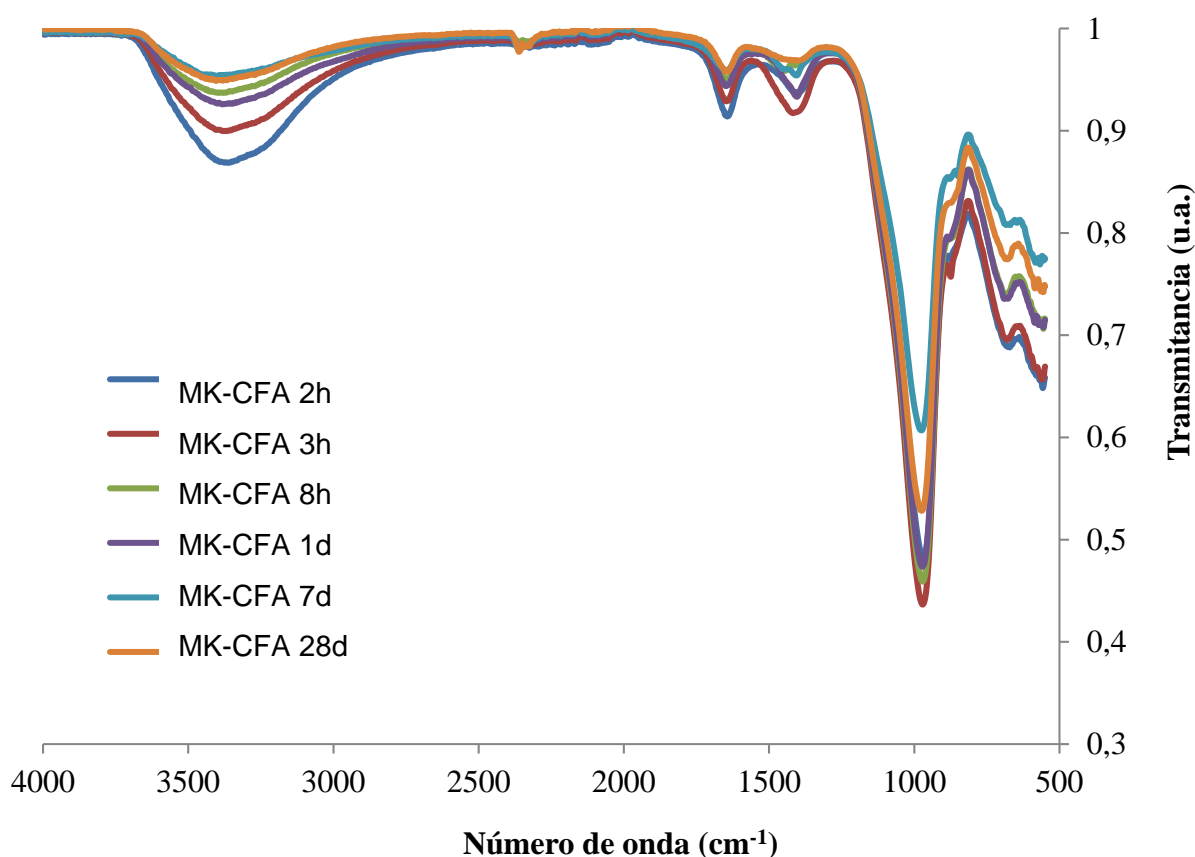


Figura 38. Espectro FTIR del geopolímero MK-CFA en función del tiempo de curado.

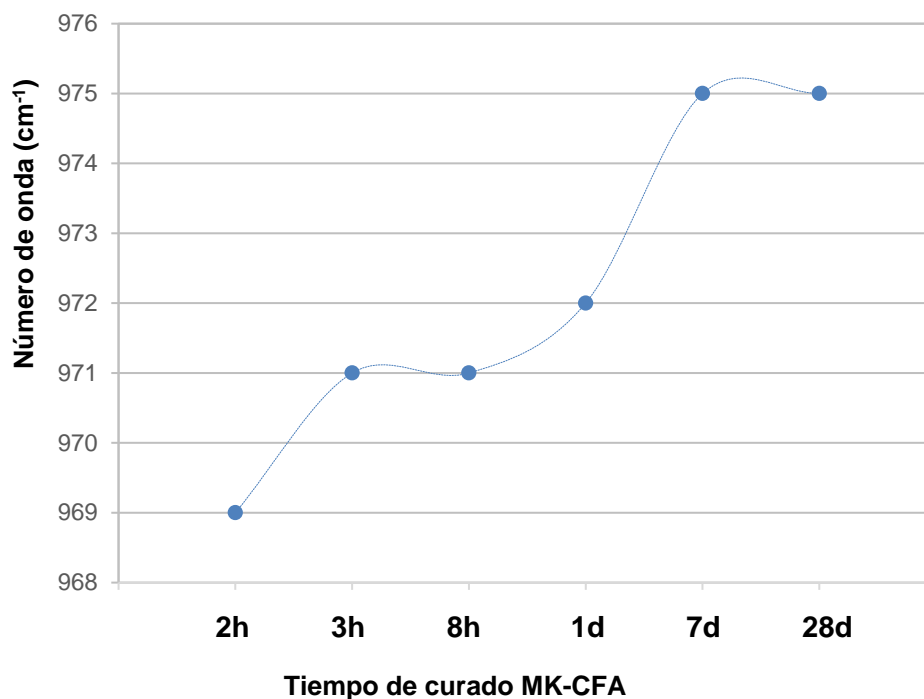


Figura 39. Número de onda del geopolímero MK-CFA en función del tiempo de curado.

6.2.3. Densidad aparente.

Los datos obtenidos de densidad aparente (kg/m³) de los distintos geopolímeros para un tiempo de curado de 28 días se recogen en la Tabla 5 y en la figura 40. Se puede observar que la densidad del geopolímero control es de 1185 kg/m³. La sustitución de un 33,33 % de MK por CFA da lugar a geopolímeros con densidades ligeramente inferiores, ya que, la densidad real de las CFA es ligeramente inferior a la densidad del MK. La incorporación de un 33,33 % de distintos tipos de arcillas da lugar por el contrario a geopolímeros más densos, presentando los geopolímeros densidades parecidas, dado los valores similares de densidad real que tienen los distintos tipos de arcillas (Tabla 2).

Composición	Densidad Aparente (Kg/m ³)	Desviación estándar
MK	1185	16
MK-CFA	1174	8
MK-CFA-AA	1269	16
MK-CFA-AR	1272	19
MK-CFA-AB	1274	6
MK-CFA-AN	1270	11

Tabla 5. Densidad aparente de los geopolímeros.

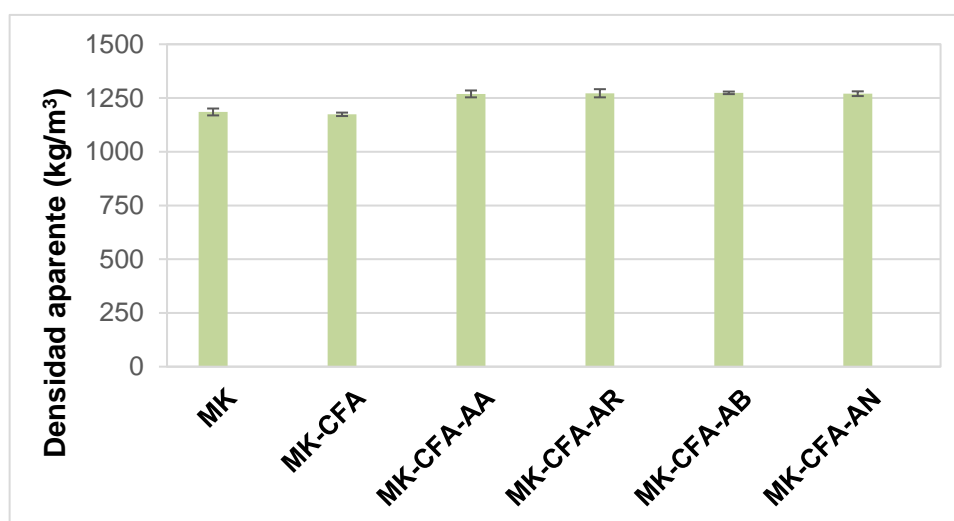


Figura 40. Densidad aparente de los geopolímeros.

6.2.4. Porosidad aparente.

La porosidad es la propiedad que tienen los cuerpos de dejarse atravesar por aire, agua, calor, sonido y hasta por los microorganismos. Por este motivo, el rendimiento y la aplicación de los materiales de construcción están ligados a su porosidad. La porosidad de los geopolímeros los hace vulnerables a los efectos de la intemperie (aire contaminado y lluvia) y al ataque químico. La porosidad inherente surge de la naturaleza mesopora del gel geopolimérico, la ceniza de fondo y las arcillas sin reaccionar y/o las partículas o aire atrapados (Van Deventer et al., 2006).

Todas las muestras de geopolímeros sintetizadas, muestran bajas densidades aparentes y porosidades altas, aproximadamente entre 54-51% (Tabla 6 y Figura 41).

En las muestras de geopolímeros control la porosidad aparente es de 53.0 %. La sustitución de un 33 % de CFA da lugar a un incremento de la porosidad (53.5 %), mientras que la sustitución de un 33,33 % por distintos tipos de arcillas da lugar a geopolímeros con una porosidad similar entre el 51,4 % para los geopolímeros MK-CFA-AN y 52,8 para los geopolímeros MK-CFA-AA. Considerando que los ladrillos huecos usados en las construcciones tienen alrededor de un 45% de porosidad, los geopolímeros obtenidos tienen una porosidad ligeramente superior.

Composición	Porosidad (%)	Desviación estándar
MK	53,0	0,48
MK-CFA	53,5	1,09
MK-CFA-AA	52,8	0,48
MK-CFA-AR	52,4	0,65
MK-CFA-AB	51,4	0,72
MK-CFA-AN	51,9	0,64

Tabla 6. Porosidad aparente de los geopolímeros.

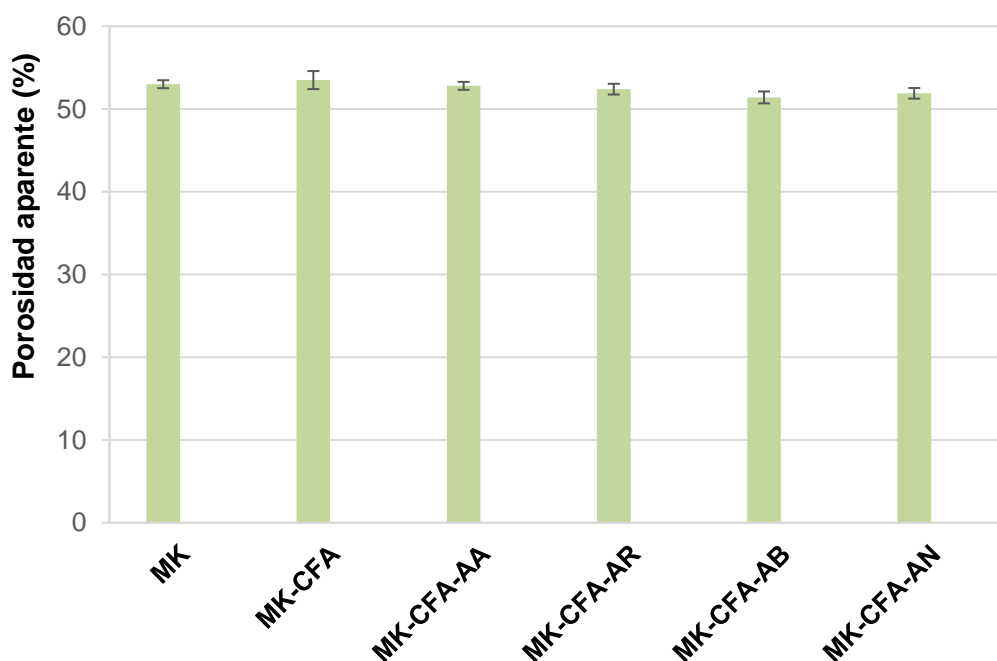


Figura 41. Porosidad aparente de los geopolímeros.

6.2.5. Absorción de agua.

La absorción de agua es un factor clave que afecta la durabilidad de los geopolímeros y es una medida indirecta de la porosidad abierta. Se puede observar (Tabla 7 y figura 42) que la absorción de agua sigue la misma tendencia que la porosidad aparente, presentando los geopolímeros que contienen distintos tipos de arcillas absorción de agua similares e inferiores al geopolímero control y al geopolímero que contiene sólo el 33,3 % de cenizas de fondo.

Composición	Absorción (%)	Desviación estándar
MK	42,15	0,93
MK-CFA	42,55	0,54
MK-CFA-AA	41,95	1,02
MK-CFA-AR	41,85	0,72
MK-CFA-AB	41,40	0,43
MK-CFA-AN	41,64	0,52

Tabla 7. Absorción de agua.

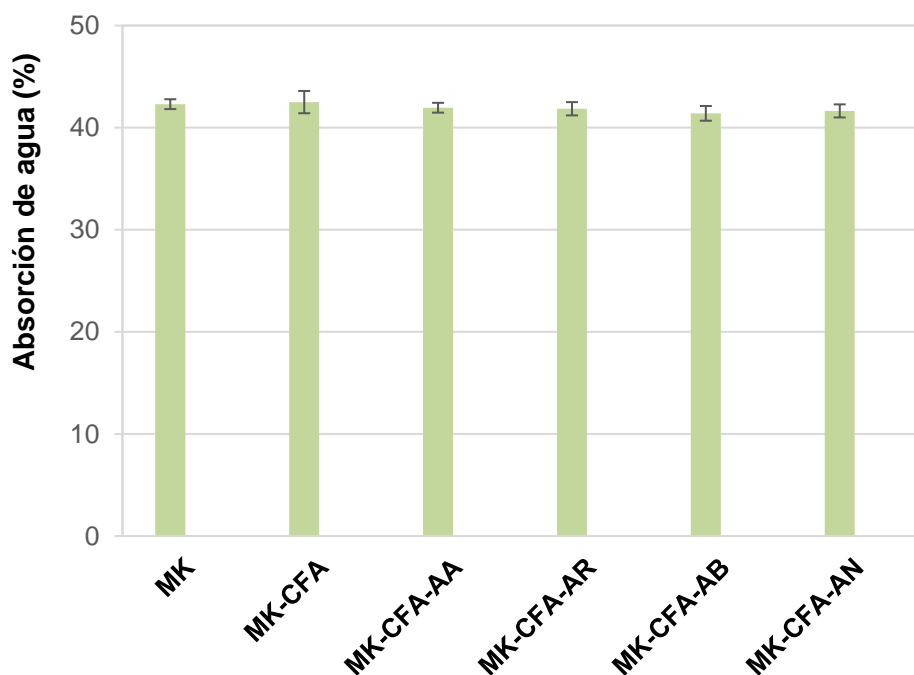


Figura 42. Absorción de agua de los geopolímeros.

6.2.6. Resistencia a la compresión.

Las propiedades mecánicas son el índice de calidad ingenieril más importante en materiales cerámicos para la construcción con funciones estructurales. La resistencia mecánica de los geopolímeros no sólo se atribuye a la densificación, sino también a los productos cementantes formados en la reacción de geopolimerización.

En la Figura 43 se representa la curva tensión-deformación obtenida para uno de los geopolímeros a modo de ejemplo. Los datos de resistencia a la compresión de los distintos tipos de geopolímeros recogidos en la Tabla 8 y en la Figura 44 indican que los especímenes presentan valores de resistencia a la compresión comprendidos entre 18 y 40 MPa tras un tiempo de curado de 28 días.

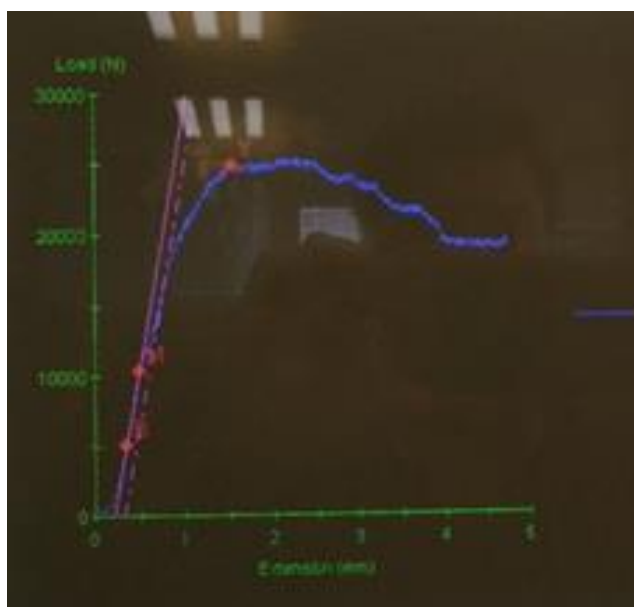


Figura 43. Curva tensión-deformación de una probeta de geopolímero.

El geopolímero control, que sólo contiene metacaolín, presenta una resistencia a la compresión de 20,9 MPa, siendo éste el valor mínimo obtenido. La sustitución de un 33,33 % de CFA da lugar a un incremento en la resistencia a la compresión obteniendo geopolímeros con valores de 24,3 MPa. La sustitución de un 33,33 % adicional de MK por distintos tipos de arcilla da lugar a geopolímeros con mejores propiedades de resistencia a compresión en siguiente orden MK-CFA-AA< MK-CFA-AN<MK-CFA-AR<MK-CFA-AB. Este incremento en la resistencia a la compresión puede deberse al incremento de la densificación cuando se emplean como materia

prima distintos tipos de arcillas, así como al incremento de la relación molar Si/Al y a la cantidad de gel geopolimérico formado. El aumento en la relación Si/Al hace que disminuyan los enlaces Si-O-Al y aumenten los enlaces Si-O-Si en el geopolímero gel, que son los responsables del aumento de la resistencia mecánica. Aunque los geopolímeros MK-CFA-AN tienen la mayor relación molar Si/Al, presentan menores valores de resistencia a la compresión, debido posiblemente a la contienen menor cantidad de gel geopolimérico, al igual que los que emplean como precursor arcilla amarilla de acuerdo con los datos de DRX.

No obstante, todos los geopolímeros presentan una resistencia a la compresión mayor que el valor mínimo estándar requerido (> 10 MPa) para materiales de construcción con fines estructurales establecido por el Código Técnico de la Edificación (Real Decreto 314 / 2006, 2006).

Composición	Relación Si/Al	Resistencia a Compresión (MPa)	Desviación estándar
MK	1,6	20,90	0,91
MK-CFA	2,0	24,30	2,30
MK-CFA-AA	2,1	23,92	1,70
MK-CFA-AR	2,5	27,84	2,72
MK-CFA-AB	2,6	38,47	2,66
MK-CFA-AN	2,7	25,47	1,41

Tabla 8. Resistencia a compresión.

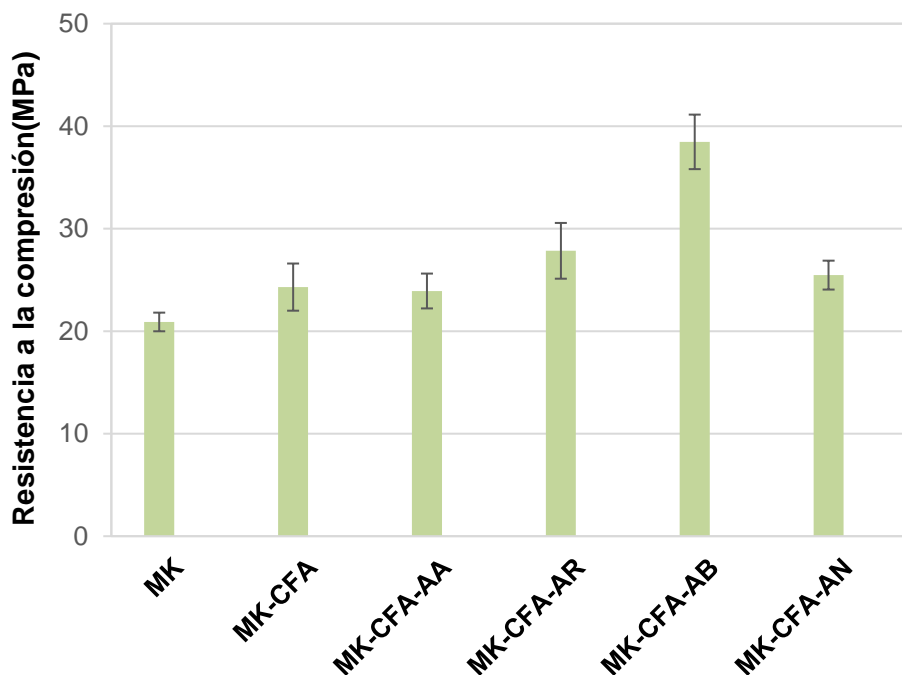


Figura 44. Resultados resistencia mecánica.

6.2.7. Conductividad térmica.

El compromiso adquirido por la sociedad en lo relativo a la eficiencia energética requerida en todos los ámbitos y en particular en la construcción, ha llevado a el desarrollo de materiales aislantes que colaboren con el objetivo de mejorar el comportamiento de los nuevos sistemas constructivos, y con propiedades mecánicas adecuadas. Los datos de conductividad de los geopolímeros obtenidos se presentan en la Tabla 9 y figura 45.

Composición	Conductividad (W/m•K)
MK	0,239
MK-CFA	0,226
MK-CFA-AA	0,271
MK-CFA-AR	0,229
MK-CFA-AB	0,266
MK-CFA-AN	0,241

Tabla 9. Conductividad de los geopolímeros.

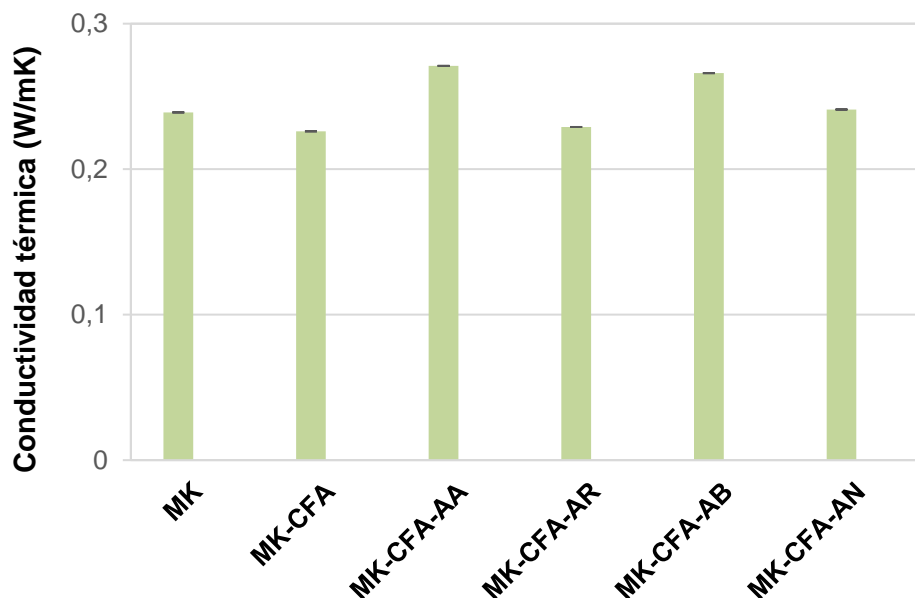


Figura 45. Conductividad térmica de los geopolímeros.

Se puede observar que el geopolímero control presenta una conductividad térmica de 0,24 W/mK. La adición de cenizas de fondo produce una disminución de la conductividad térmica de acuerdo con los datos de densidad aparente reduciéndose hasta 0,226 W/mK, lo que supone una reducción del 6 %. No obstante, los geopolímeros que incorporan distintos tipos de arcillas a pesar de que presentan valores similares de densidad aparente tienen valores de conductividad térmica ligeramente distintos presentando los geopolímeros que emplean como precursor arcilla roja menor conductividad que el geopolímero control reduciéndose un 4,2 %, los geopolímeros que emplean como precursor arcilla negra tienen igual conductividad que el geopolímero control y los geopolímeros que emplean arcilla amarilla y arcilla blanca conductividades presentan conductividades superiores al geopolímero control, incrementándose esta propiedad térmica un 13,4 % y un 11,3 % respectivamente. El principal factor que afecta la conductividad térmica es la densidad, no obstante, no se observa una relación lineal entre la densidad aparente y la conductividad térmica, por lo que otros factores como estructura, tipo de porosidad (abierta y/o cerrada) y diámetro de poro son factores importantes que gobiernan esta propiedad (García-Ten et al., 2010; Dondi et al., 2004).

Si comparamos la conductividad de los geopolímeros obtenidos con la de los ladrillos de mampostería y la del cemento Portland que presentan conductividades de 0,66 y 1,05 W/mK, los geopolímeros obtenidos presentan una conductividad mucho menor, presentando valores de conductividad similares a otros aislantes como el policarbonato (0.230 W/mK) o el caucho (0.240 W/mK).

7. CONCLUSIONES

En este Trabajo de Fin de Grado, se han desarrollado una serie de materiales geopoliméricos sustituyendo parte del precursor metacaolín, por el residuo cenizas de fondo de poda de olivo y pino y por diferentes tipos de arcillas naturales. Con el análisis de los datos obtenidos por las distintas técnicas de caracterización como DRX y análisis FTIR, así como el análisis de las propiedades físicas, mecánicas y térmicas, se obtienen las siguientes conclusiones:

El empleo de cenizas de fondo provenientes de la quema de biomasa de olivo-pino, así como el empleo de distintos tipos de arcillas naturales calcinadas de Bailén (Jaén), ha permitido la generación de geopolímeros estables, formándose en todos los casos el gel geopolimérico como indican los datos de DRX y FTIR.

Con respecto a las propiedades físicas se observa que la sustitución de MK por un 33,33 % de cenizas de fondo de olivo-pino produce una disminución de la densidad aparente, aumentando la porosidad aparente y la absorción de agua con respecto al geopolímero control que sólo emplea MK como precursor. Por el contrario, la sustitución además de otro 33,33 % de MK por distintos tipos de arcillas produce un incremento en la densidad aparente disminuyendo la porosidad aparente y la absorción de agua, de acuerdo con los datos de densidad real de los precursores.

Con respecto a la resistencia a la compresión, los geopolímeros control presentan un valor de 20,9 MPa. La sustitución de un 33,33 % de MK por cenizas de fondo de olivo-pino, así como los geopolímeros en los que otro 33,33 % de MK es sustituido por distintos tipos de arcillas da lugar a geopolímeros con mayor resistencia a compresión. Esto puede ser debido al incremento de densidad aparente y al incremento de la relación molar Si/Al, así como a la cantidad de gel geopolimérico formado. La resistencia a compresión se ve incrementada de la siguiente forma MK<MK-CFA-AA<MK-CFA<MK-CFA-AN<MK-CFA-AR<MK-CFA-AB. No obstante, todos los geopolímeros presentan una resistencia a compresión mayor que el valor mínimo requerido estándar (10 MPa) para materiales de construcción con fines estructurales.

Los datos de conductividad térmica indican que todos los geopolímeros presentan valores de conductividad entre 0,23 y 0,27 W/mk, siendo buenos materiales aislantes, presentando valores de conductividad muy inferiores a elementos básicos en las construcciones como los ladrillos o el cemento Portland. La conductividad se incrementa en el siguiente orden: MK-CFA<MK-CFA-AR<MK≈MK-CFA-AN<MK-CFA-AB<MK-CFA-AA.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que tanto las cenizas de fondo de biomasa como los distintos tipos de arcillas naturales de Bailén calcinadas son materias primas adecuadas para reemplazar al metacaolín en la fabricación de geopolímeros. Los materiales de construcción obtenidos presentan propiedades físicas, mecánicas y térmicas, adecuadas. Si se prima resistencia mecánica a compresión el precursor óptimo es la arcilla blanca, mientras que los geopolímeros que emplean como materia prima arcilla roja o arcilla negra presentan un mejor balance de propiedades mecánicas y térmicas.

Por lo tanto, se ha conseguido fabricar materiales geopoliméricos con propiedades adecuadas empleando como materias primas recursos naturales de Bailén, como distintos tipos de arcillas, así como el residuo cenizas de fondo de la quema de olivo y pino, cuyo destino es su almacenaje en vertederos, proporcionando a las plantas de biomasa una retirada sostenible de dichos residuos.

Estos geopolímeros presentan ventajas económicas y ambientales, especialmente en sostenibilidad, al valorizar un residuo y emplear como materia prima recursos naturales, lo que supone un ahorro de materia prima y de energía, presentando propiedades físicas, mecánicas y térmicas adecuadas, similares o superiores a las que presenta el cemento Portland, material de construcción no sostenible que genera un gran impacto ambiental.

8. BIBLIOGRAFÍA

Abbas, R., Abo-El-Enein, S., Ezzat, E.S. (2010). *Properties and durability of metakaolin blended cements: mortar and concrete*. *Materiales de Construcción*, vol. 60, p. 33-49.

Agarwal, S. (2006). *Actividad puzolánica de diversos materiales silíceos*. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 1735-1739.

Ahmari, S., Ren, X., Toufigh, V., Zang, L. (2012). *Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash*. *Construction and Building Materials*, vol. 35, p. 718-729.

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

Assinel. Eléctrica. (1970). *Las cenizas volantes y sus aplicaciones*. Asociación de Investigación Industrial Eléctrica.

Ambroise, J., Murat, M., Pera, J. (1985). *Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions*. *Cement and Concrete Research*, vol. 15, no. 2, p. 261-268.

Allali, F., Joussein, E., IdrissiKandri, N., Rossignol, S. (2016). *The influence of calcium content on the mixture of sodium silicate with different additives Na_2CO_3 , NaOH and $\text{AlO}(\text{OH})$* . *Construction and Building Materials*, vol. 121, p. 588-598.

Ávila, J. (2009). *Contaminación atmosférica en las empresas cementeras en el marco de la responsabilidad social ante las*

comunidades adyacentes. Revista del Centro de Investigación de Ciencias Administrativas y Gerenciales – CIGAC, vol. 6, no.1, p. 48-69.

Aranda, P. L. (2014). Efecto de la adición de hidróxido cálcico sobre mezclas con alta sustitución de cemento por ceniza volante (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

ASTM, A. (1994). *C373. Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*. American Society for Testing and Materials.

ASTM, A. (2012). *C618-12a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*.

ASTM, A. (1989). *C618-89. Portland cement concrete*. Sección 4. vol. 4, no.1, p. 296-298.

Barbosa, V.F., Mackenzie, K.J.D. (2003). *Synthesis and thermal behavior of potassium silicate geopolymers*. Materials Letter, vol. 57, no. 9-10, p. 1477-1482.

Barbosa, V.F., Mackenzie, K.J.D. (2000). *Synthesis and characterization of materials inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysilicate polymers*. International Journal of Inorganic Material, vol. 2, no. 4, p. 309-317.

Bakhshi, M, Ghalibafian, M. (2005) *Properties of high-performance concrete containing high reactivity metakaolin*. 7th International Symposium on Utilization of High-Strength/High-Performance Concrete, Washington DC, vol. 1, p. 228-295.

Bakharev, T. (2005). *Durability of geopolymers materials in sodium and magnesium sulfate solutions*. Cement and Concrete Research, vol. 35, no. 6, p. 1233-1246.

Bakharev, T. (2005), *Resistance of geopolymer materials to acid attack*. Cement and Concrete Research, vol. 35, no. 4, p. 658–670.

Bernal, S. A., Provis, J. L., Rose, V., De Gutiérrez, R. M. (2011). *Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends*. Cement and Concrete Composites, vol. 33, no. 1, p. 46-54.

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

Bueno, S., De Diego, J. (2008) *Estudio de caracterización tecnológica de materias primas cerámicas*. Innovarcilla Centro Tecnológico.

Cabrera, J.G., Cusens, A.R. (1982). *Proceedings of the international symposium on the use of pfa in concrete*, vol. 1, p. 95-110.

Caicedo-Casso, E. A., De Gutiérrez, R. M. (2015), *Reutilización de un residuo de la industria petrolera (FCC) en la producción de elementos constructivos*. Ingeniería y Universidad, vol. 19, no.1, p.135-154.

Caldarone, M.A, Gruber, K.A, Burg, R.G. (1994) *Hight-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture*. Concrete International, p. 37-40.

Castañeda-Noguera, C. (2011). *Efecto de la adición de metacaolín en la resistencia a compresión y la permeabilidad de un concreto con diferente sistema de curado*. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y. and Jullien, A. (2010). *Environmental impact of cement production: detail of the different*

processes and cement plant variability evaluation. Journal of Cleaner Production, vol. 18, no. 5, p. 478- 485.

Cebrian, L., Pisonero, F., (1971). *Determinación de superficie específica por el método de Blaine, en cenizas volantes y cementos puzolánicos*. Materiales de Construcción, vol.142, p. 81-91

Comrie, D.C., Patersen, J.H and Ritcey, D.J. (1998). *Geopolymer applications in the mining industry*. Preprint 20th Canadian Mineral Processors Annual Operators Conference.

Davidovits, J., Comrie, D. (1988). *Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposal*. Proceedings of Geopolymer, vol. 88.

Davidovits, J. (1991). *Geopolymers: inorganic polymeric new materials*. Journal of Thermal Analysis and calorimetry, vol. 37, no.8, p. 1633-1656.

Davidovits, J. (1994). *Global warming impact on the cement and aggregates industries*. World resource review, vol. 6, no. 2, p. 263-278.

Davidovits, J. (2008). *Geopolymer chemistry and applications*. Geopolymer Institute.

Donatello, S., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. (2012). *An assessment of Mercury immobilisation in alkali activated fly ash (AAFA) cements*. Journal of hazardous materials, vol. 213, p. 207-215.

Dondi, M., Mazzanti, F., Principi, P., Raimondo, M., Zanarini, G. (2004). *Thermal conductivity of clay bricks*. Journal of materials in civil engineering, vol. 16, no. 1, p. 8-14.

Duxson, P., Lukey, G. C., Separovic, F., & Van Deventer, J. S. J. (2005). *Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric*

gels. Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 44, no. 4, p. 832-839.

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., van Deventer, J. S. (2007). *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of materials science, vol. 42, no.9, p. 2917-2933.

Escalante, J.I. (2002). *Materiales alternativos al cemento Portland*. Avance y Perspectiva, vol. 21, p.79-88.

Fernández-Jiménez, A, Palomo, A. (2003). *Characterisation of fly ashes: Potential reactivity as alkaline cements*, vol. 82, no. 18, p. 2259-2265.

Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Criado, M. (2005). *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model*. Cement and Concrete Research, vol. 35, no. 6, p. 1204-1209.

Fernández-Jiménez, A., García-Lodeiro, I, Palomo, A. (2006). *Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials*. Journal of Materials Science, vol. 42, no. 9, p. 3055-3065.

García-Ten, J., Orts, M. J., Saburit, A., Silva, G. (2010). *Thermal conductivity of traditional ceramics: Part II: Influence of mineralogical composition*. Ceramics International, vol. 36, no. 7, p. 2017-2024.

Gartner, E. (2004). *Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements*. Cement and Concrete Research, vol. 34, p. 1489–1498.

Gil, C., Plazas, R. (2007). *Propuesta para la utilización de cenizas volantes como adición en la fabricación de cemento tipo I en la planta cementera de Holcim Colombia SA*. Universidad de La Sabana, Bogotá.

Haha, M.B, Le-Saoout, G, Winnefeld, F, Lothenbach, B. (2011). *Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast furnace slags*. Cement and Concrete Research, vol. 41, no. 3, p. 301-310.

Hajimohammadi, A., Provis, J. L., Van Deventer, J. S. (2011). *Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation*. Journal of colloid and interface science, vol. 357, no. 2, p. 384-392.

Hajimohammadi, A., Ngo, T., Mendis, P., Kashani, A., Van Deventer, J. S. (2017). *Alkali activated slag foams: the effect of the alkali reaction on foam characteristics*. Journal of cleaner production, vol. 147, p. 330-339.

ISO, E. (1991). 8302 (1991) *Thermal insulation—determination of steady-state thermal resistance and related properties—guarded hot plate apparatus*. International Standards Organization, Geneva.

Izquierdo, M, Querol, X, Davidovits, J, Antenucci, D, Nugteren, H, Fernández-Pereira, C. (2009). *Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching*. Journal of Hazardous Materials, vol. 166, p.561–566.

Justice, J. M. (2005). *Evaluation of metakaolins for use as supplementary cementitious materials* (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology).

Kakali, G., Perraki, T. H., Tsvilis, S., & Badogiannis, E. (2001). *Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity*. Applied clay science, vol. 20, no.1-2, p. 73-80.

Komnitsas, K., & Zaharaki, D. (2007). *Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry*. Minerals engineering, vol. 20, no.14, p.1261-1277.

Lee, S, Seo, M.D, Kim, Y.J., Park, H.H, Kim, T.N.; Hwang, Y, Cho, S.B. (2010). *Unburned carbon removal effect on compressive strength development in a honeycomb briquette ash-based geopolymer*. International Journal of Mineral Processing, vol. 97, no. 1-4, p. 20-25.

Liew, Y. M., Heah, C. Y., Kamarudin, H. (2016). *Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review*. Progress in Materials Science, vol. 83, p. 595-629.

Lizán, J., Bouzón, N., Payá, J., Borrachero, M. V., Bonilla, M., & Monzó, J. M. *Utilización de residuos en hormigones geopoliméricos para uso en bloques de bajo coste económico y medioambiental*.

Marcin, M., Sisol, M., Brezani, I. (2016). *Effect of slag addition on mechanical properties of fly ash based geopolymers*. Procedia Engineering, vol. 151, p. 191-197.

Martín, R., (2015). *Incorporación de escorias de aluminio en la fabricación de productos de arcilla cocida*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.

Martínez-López, C. (2015). *Evaluación ambiental del uso de geopolímeros basados en dos puzolanas volcánicas como alternativa potencial al cemento portland*. Universidad Nacional de Colombia.

Mahlia, T. M. I. (2002). *Emissions from electricity generation in Malaysia*. Renewable Energy, vol. 27, no. 2, p. 293-300.

Mejía, J., Rodríguez, E. D., de Gutiérrez, R. M. (2014). *Utilización potencial de una ceniza volante de baja calidad como fuente de aluminosilicatos en la producción de geopolímeros*. Ingeniería y Universidad, vol. 18, no. 2, p. 309-328.

Palomo, A., Glasser, F. P. (1992). *Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin*. British ceramic. Transactions and journal, vol. 91, no. 4, p. 107-112.

Palomo, A., Blanco-Varela, M. T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vazquez, T., Grutzeck, M. W. (1999). *Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin*. Cement and Concrete Research, vol. 29, no. 7, p. 997-1004.

Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J. (2001). *Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers*. Minerals Engineering, vol. 14, no. 3, p. 289-304.

Puertas, F., Gutiérrez, R. De y Delvasto S.A, Fernández-Jiménez J.M. (2002). *Morteros de cementos alcalinos. Resistencia química al ataque por sulfatos y al agua de mar*. Materiales de Construcción, vol. 52, no. 267, p. 55-71.

Razak, H. A., Wong, H. S. (2001). *Effect of incorporating metakaolin on fresh and hardened properties of concrete*. Special Publication, vol. 200, p. 309-324.

Restrepo Gutiérrez, J. C., Restrepo Baena, O. J., Tobón, J. I. (2006). *Efectos de la adición de metacaolín en el cemento portland*. Dyna, vol. 73, no. 150.

Saidi, N., Samet, B., Baklouti, S. (2013). *Effect of composition on structure and mechanical properties of metakaolin based PSS-geopolymer*. Int. J. Mater. Sci, vol. 3, no. 4, p. 145-151.

Sanjuan Barbudo, M. A., Chinchón Yepes, S. (2014). *Introducción a la fabricación y normalización del cemento portland*. Universidad de Alicante.

Sanmamed, L. U. F. (1978). *Utilización de cenizas volantes en la fabricación de cementos*. Materiales de Construcción, vol. 28, no.172, p. 23-54.

Sha, W, Pereira, G.B. (2001). *Estudio por medio de DSC de la pasta de cemento Portland ordinario que contiene Metacaolín y un acercamiento teórico a la actividad del Metacaolín*. Escuela de Ingeniería Civil, Universidad de Belfast, Belfast, U.K. Cement and Concrete Composites.

Shi, C., Fernández-Jiménez, A. (2006). *Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements*. Journal of hazardous materials, vol. 137, no. 3, p. 1656-1663.

Shi, C., Jiménez, A. F., Palomo, A. (2011). *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*. Cement and concrete research, vol. 41, no. 7, p. 750-763.

Sindhunata,, Van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C., Xu, H. (2006). *Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization*. Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 45, no. 10, p. 3559-3568.

Skoog, D. A., Leary, J. J. (1994). *Análisis instrumental*. Editorial McGraw-Hill.

Temuujin, J, Rickard, W, Van Riessen, A. (2013). *Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications*. *Advanced Powder Technology*, vol. 24, no. 2, p. 495-498.

Temuujin, J, Van Riessen, A. (2009). *Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer*. *Construction and Building Materials*, vol. 164, no. 2-3, p.634-639.

Torres-Carrasco, M., Puertas, F. (2017). *Alkaline activation of aluminosilicates as an alternative to Portland cement: A Review*. *Romanian Journal of Materials*, vol. 47, no. 1, p. 3-15.

Torres-Carrasco, M, Puertas, F. (2017). *La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros*. *Revista Ingeniería de Construcción*, vol. 32, no. 2, p. 5-12.

UNE-EN-197-1 (2011). *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*.

UNE-EN-450-1 (2013). *Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad*.

UNE, E. 772-13 (2001). *Método de ensayo de piezas para fábrica de albañilería*. AENOR: Madrid.

UNE-EN-12390-8 (2009). *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 8: Profundidad de penetración de agua bajo presión*.

Van Deventer, J. S., Provis, J. L., Duxson, P., Brice, D. G. (2010). *Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials*. *Waste and Biomass Valorization*, vol. 1, no. 1, p. 145-155.

Van Deventer, J. S., Provis, J. L., Duxson, P. (2012). *Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement*. Minerals Engineering, vol. 29, p. 89-104.

Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., Lorenzen, L. (1997). *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications*. Minerals engineering, vol. 10, no. 7, p. 659-669.

Van Wazer, J. R. (1970). *Equilibria and kinetics in inorganic polymerizations*. Inorg. Macromol, vol. 1, no. 8.

Vázquez, M., Millán, J. J. (2004). *Materias primas ricas en arcilla de las Capas Rojas Triásicas (Norte de Jaén, España) para fabricar materiales cerámicos de construcción*. Materiales de construcción, no. 273, p. 5-20.

Vílchez, M. M. V. (2003). *Posibilidades de uso cerámico de los minerales y rocas industriales de la provincia de Jaén*. (Doctoral dissertation, Universidad de Jaén).

Villaquirán-Caicedo, M. A., Rodríguez, E. D., Gutiérrez, M. D. (2015). *Evaluación microestructural de geopolímeros basados en metacaolín y fuentes alternativas de sílice expuestos a temperaturas altas*. Ingeniería, investigación y tecnología, vol. 16, no. 1, p. 113-122.

Villamor Lora, Á. (2016). *Geopolímeros sintetizados a partir de distintos materiales residuales. Activación alcalina de cenizas de cascarilla de arroz*.

Wild, S., Khatib, J. M., Jones, A. (1996). *Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete*. Cement and concrete research, vol. 26, no. 10, p. 1537-1544.

Xu, H., Van Deventer, J. S. (2003). *The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 216, no. 1-3, p. 27-44.

Yang, S., Navrotsky, A., Phillips, B. L. (2000). *In Situ Calorimetric, Structural, and Compositional Study of Zeolite Synthesis in the System 5.15 Na₂O- 1.00 Al₂O₃ - 3.28 SiO₂ - 165 H₂O*. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 25, p. 6071-6080.

Zhang, X. F., Zhang, S. Y., Hu, Z. Y., Yu, G., Pei, C. H., Sa, R. N. (2012). *Identification of connection units with high GHG emissions for low-carbon product structure design*. *Journal of Cleaner Production*, vol. 27, p. 118-125.