



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Escuela Politécnica Superior de Jaén

Trabajo Fin de Grado

CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ Y GEOSILEX COMO MATERIA PRIMA DE BLOQUES SILICO- CALCAREOS SOSTENIBLES

Alumno: José Fernández Bareas

Tutoras: Dolores Eliche Quesada

María Dolores la Rubia García

**Dpto: Ingeniería Química, Ambiental y de los
Materiales**

Julio, 2019

JOSÉ FERNÁNDEZ BAREAS

CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ Y
GEOSILEX COMO MATERIA PRIMA DE
BLOQUES SILICO-CALCAREOS
SOSTENIBLES



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

Doña DOLORES ELICHE QUESADA y doña MARÍA DOLORES LA RUBIA GARCÍA tutoras del Trabajo Fin de Grado titulado: CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ Y GEOSILEX COMO MATERIA PRIMA DE BLOQUES SILICO-CALCAREOS SOSTENIBLES, que presenta JOSÉ FERNÁNDEZ BAREAS, autoriza su presentación para defensa y evaluación en la Escuela Politécnica Superior de Jaén.

Jaén, JULIO de 2019

El alumno:

Los tutoras:

JOSÉ FERNÁNDEZ BAREAS

DOLORES ELICHE

M. DOLORES LA RUBIA

Índice

RESUMEN	8
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Introducción y justificación.....	12
1.2. Antecedentes.....	13
1.2.1. Cenizas de cáscara de arroz	13
1.2.2. GeoSilex	15
1.3. Bloques sílico-calcáreos.	18
1.4. Objetivos.....	19
2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	21
2.1. Cenizas de cáscara de arroz	21
2.2. GeoSilex.....	21
2.3. Caracterización de las materias primas	22
2.3.1. Caracterización química	22
2.3.1.1. Determinación del PH y del contenido en carbonatos	22
2.3.1.2. Fluorescencia de Rayos X.....	22
2.3.2. Caracterización física	23
2.3.2.1. Distribución granulométrica.....	23
2.3.2.2. Densidad relativa y superficie específica.....	24
2.3.3. Caracterización mineralógica (DRX).....	24
2.4. Preparación de los bloques sílico-calcáreos a partir de cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex.....	24
2.5. Caracterización de los bloques.....	27
2.5.1. Caracterización química	27
2.5.1.1. Espectrografía IR	27
2.5.2. Caracterización física	27
2.5.2.1. Dimensiones de las probetas	27
2.5.2.2. Succión de agua	28
2.5.2.3. Absorción de agua	28
2.5.2.4. Densidad aparente y porosidad aparente	29
2.5.3. Comportamiento mecánico	30
2.5.3.1. Resistencia a la compresión.....	30
2.5.3.2. Resistencia a la flexión	31
2.5.4. Comportamiento térmico.....	33

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1. Caracterización de materias primas.	34
3.1.1. Determinación del pH y del contenido en carbonatos.	34
3.1.2. Fluorescencia de Rayos X.	34
3.1.3. Distribución granulométrica.	35
3.1.4. Densidad relativa y superficie específica.	37
3.1.5. Caracterización mineralógica (DRX).	37
3.2. Caracterización de los bloques sílico-calcáreos.	39
3.2.1. Densidad aparente y porosidad aparente	40
3.2.2. Absorción de agua	41
3.2.3. Succión de agua	43
3.2.4. Caracterización mineralógica (DRX)	44
3.2.5. Espectrometría infrarroja (FTIR)	45
3.2.6. Resistencia a la flexión de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.....	49
3.2.7. Resistencia a la compresión de los bloques sílico-calcáreos CCA-G ...	49
3.2.8. Conductividad térmica de los bloques sílico-calcáreos CCA-G	52
4. CONCLUSIONES.....	53
Bibliografía	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Porcentaje de investigaciones de los distintos usos de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción en los últimos cinco años.....	15
Figura 2. Proceso de obtención del GeoSilex (http://www.GeoSilex.com/GeoSilex/proceso-deobtencion-del-GeoSilex)	16
Figura 3. Cenizas de cáscara de arroz	21
Figura 4. GeoSilex.....	21
Figura 5. PCE-PH20S metro de sólidos.	22
Figura 6. Equipo de fluorescencia de rayos X Philips Magix Pro PW-2440.....	23
Figura 7. Equipo Malvern-Mastersizer 2000.	23
Figura 8. Amasadora C0085CE, con recipiente y pala	25
Figura 9. Prensa hidráulica.....	26
Figura 10. Punzón normalizado.....	26
Figura 11. Probetas en proceso de curado.....	26
Figura 12. Probetas en proceso de secado.	26
Figura 13. Dimensiones de las probetas.	28
Figura 14. Balanza hidrostática.	30
Figura 15. Ensayo de resistencia a compresión. Máquina de ensayo MTS 810 Material Testing Systems.....	31
Figura 16. Ensayo de resistencia a flexión. Aplicación de la carga.	31
Figura 17. Ensayo de resistencia a flexión. Maquina MTS Insight 5.	32
Figura 18. Medidor de flujo de calor FOX 50 TA Instrument	33
Figura 19. Tamaño de partícula de las cenizas de cáscara de arroz.	36
Figura 20. Tamaño de partícula del GeoSilex.....	36
Figura 21. Patrón de difracción de las cenizas de cáscara de arroz.	38
Figura 22. Patrón de difracción del GeoSilex.....	38
Figura 23. Probetas fabricadas a partir de las diferentes proporciones de materias primas (cenizas de cáscara de arroz-GeoSilex). (80CCA-20G, 70CCA-30G, 60CCA-40G, 50CCA-50G, 40CCA-60G, 30CCA-70G, 20CCA-80G).	39
Figura 24. Densidad aparente de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.....	40
Figura 25. Porosidad aparente de las probetas sílico-calcáreas CCA-G.	41
Figura 26. Absorción de agua de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.	42
Figura 27. Succión de agua de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.	43
Figura 28. DRX de los bloques sílico-calcáreos CCA-G	44
Figura 29. Espectrografía infrarroja de los bloques sílico-calcáreos CCA y G. De abajo a arriba (80CCA-20G, 70CCA-30G, 60CCA-40G, 50CCA-50G, 40CCA-60G, 30CCA-70G, 20CCA-80G).	45
Figura 30. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 20% cenizas de cáscara de arroz y 80% GeoSilex.....	46
Figura 31. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 30% cenizas de cáscara de arroz y 70% GeoSilex.....	47
Figura 32. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 40% cenizas de cáscara de arroz y 60% GeoSilex.....	47
Figura 33. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 50% cenizas de cáscara de arroz y 50% GeoSilex.....	47

Figura 34. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 60% cenizas de cáscara de arroz y 40% GeoSilex.....	48
Figura 35. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 70% cenizas de cáscara de arroz y 30% GeoSilex.....	48
Figura 36. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 80% cenizas de cáscara de arroz y 20% GeoSilex.....	48
Figura 37. Resistencia a flexión de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.	49
Figura 38. Resistencia a la compresión de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.....	50
Figura 39. Conductividad térmica de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.....	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. pH y contenido en carbonatos de las materias primas.....	34
Tabla 2. Composición química de las muestras.....	34
Tabla 3. Distribución de tamaño de partícula del GeoSilex y de las cenizas de cáscara de arroz.....	37
Tabla 4. Área superficial y densidad relativa de las materias primas.	37
Tabla 5. Clasificación de las piezas sílico-calcáreas para fábrica de albañilería en función de la resistencia a compresión.	51

RESUMEN

La mayoría de los productos utilizados en construcción, se fabrican con materias primas de origen natural, y tras un proceso de fabricación, poco respetuoso con el medio ambiente, se colocan en obra.

Es muy importante investigar y desarrollar tecnología que nos permita obtener la mayor parte de los materiales de construcción a partir de materiales reciclados o sostenibles y mediante procesos de fabricación lo más limpios y respetuosos con el medio ambiente posible.

El objetivo de este estudio es evaluar la viabilidad de la utilización de dos residuos, cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex, una cal obtenida como residuo de la industria del acetileno, como materias primas en la fabricación de bloques sílico-calcáreos sostenibles. Para ello, tras caracterizar física, química y mineralógicamente las materias primas, se han investigado diferentes proporciones de estos residuos cenizas de cáscara de arroz (20-80 % en peso) y GeoSilex (20-80 % en peso), con el fin de obtener el porcentaje óptimo que dé lugar a bloques sílico-calcáreos con un buen balance de propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Los bloques se han conformado a una presión de 10 MPa y se curaron en agua durante 28 días.

Los bloques se han caracterizado mediante ensayos físicos de densidad aparente, porosidad aparente, absorción de agua y succión de agua, ensayos mecánicos de resistencia a flexión y compresión, ensayos térmicos de conductividad térmica y se ha analizado su composición mineralógica mediante difracción de rayos-X y espectrografía infrarroja. Los resultados obtenidos de los ensayos nos indican que la densidad aparente aumenta casi linealmente al incrementar el contenido en el residuo GeoSilex. La porosidad aparente y la absorción de agua experimentan valores próximos y mínimos con la incorporación de entre un 30 y un 70 % de GeoSilex. Las propiedades mecánicas de resistencia a flexión y compresión, y la conductividad térmica aumentan a medida que se incrementa el contenido en GeoSilex, dando lugar a bloques más resistentes pero menos aislantes. Los bloques que contienen un 50 % de CCA y un 50 % de G son los que presentan un mejor balance de las propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

Por lo tanto, este trabajo fin de grado ha demostrado que es viable utilizar cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex como materias primas para fabricar bloques sílico-calcáreos sostenibles.

ABSTRACT

Most of the products used in construction are produced with natural raw materials. After a manufacturing process that is not very respectful with the environment, they are used for construction.

Nowadays is really important to research and develop a technology that allows us to obtain the majority of construction materials from recycled or sustainable materials. The manufacturing process must be clean and environmentally friendly.

The focus of this research is to assess the feasibility of using as construction materials, sustainable silica-calcareous blocks, made with rice husk ash and GeoSilex. The latter component is lime from the waste of the acetylene industry. At the beginning of this research, the raw materials were differentiated physically, chemically and mineralogically. As a second instance, these materials were mixed in different proportion in order to evaluate the optimum combination for manufacturing a Silica-Calcareous blocks with a good balance of physical, mechanical and thermal properties; percentages of both rice husk ash and Geosilex were ranged between 20 and 80 wt%. The test samples were formed at a pressure of 10 MPa and were hardened in water for 28 days.

The blocks have been characterized by physical tests of bulk density, apparent porosity, water absorption and water suction, mechanical tests of flexural strength and compressive strength, thermal tests of thermal conductivity and their mineralogical composition has been analyzed by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The obtained results of the tests indicates that the bulk density increases almost linearly as the content of the GeoSilex waste increases. The apparent porosity and water absorption experience close and minimal values with the incorporation of between 30 and 70 wt % of GeoSilex. The mechanical properties of flexural and compressive strength and thermal conductivity increase as the GeoSilex content increases, resulting in more resistant but less insulating blocks. Blocks containing 50 wt % CCA and 50 wt % G have the best balance of physical, mechanical and thermal properties.

Therefore, this End of Degree project has shown that it is feasible to use rice husk ash and GeoSilex as raw materials to produce sustainable silica-calcareous blocks.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción y justificación

Cada día aparecen nuevos informes poniendo de manifiesto el daño que nuestros sistemas de producción e infraestructuras hacen al medio ambiente. Por eso la concienciación ecológica y la puesta en marcha de iniciativas sostenibles en todos los ámbitos de la sociedad es una idea cada vez más instaurada en todos los estratos sociales.

El sector de la construcción es dañino para el medio ambiente fundamentalmente por dos aspectos, la obtención de la materia prima que en la mayoría de los casos es de origen natural y los procesos de fabricación, que consumen altas cantidades de energía además de emitir sustancias contaminantes a la atmosfera.

Por eso es de vital importancia investigar y desarrollar tecnología que nos permita obtener la mayor parte de los materiales de construcción a partir de materiales reciclados o sostenibles y mediante procesos de fabricación lo más limpios y respetuosos con el medio ambiente posible.

Para este fin, en este Trabajo Fin de Grado se estudia la viabilidad de la utilización de dos materiales reciclados, cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex, un subproducto de la industria del acetileno, como materia prima para fabricación de bloques silico-calcáreos sostenibles. Este proceso de fabricación que se estudia, además de utilizar como materia prima desechos de otras industrias cuyo destino es el vertedero, tiene un coste energético muy reducido pues el fraguado de los materiales se produce a temperatura ambiente, en contra posición a las grandes cantidades de energía que consumen los hornos en las industrias de fabricación de bloques convencionales.

1.2. Antecedentes

Este Trabajo Fin de Grado nace con carácter continuista de una serie de trabajos e investigaciones que el departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Jaén viene desarrollando en los últimos años. Estos trabajos en investigaciones han ido encaminados a buscar alternativas sostenibles a los materiales de construcción convencionales. De este modo se ha trabajado con materiales como cenizas de la combustión de desechos de poda de pino y olivo, procedentes de una planta de producción de energía a partir de biomasa (Fuentes, 2017). Ceniza de la combustión de desechos del procesamiento de tableros, que se utilizaban como combustible en una planta de cogeneración en la propia fábrica (Sánchez, 2017). Cenizas de carbón procedentes de centrales térmicas (Sandalio, 2017). Cenizas volantes de la combustión de orujillo (Estepa, 2017). Además de las cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex que son los materiales que ocupan este trabajo.

1.2.1. Cenizas de cáscara de arroz

La cáscara es el principal residuo en la industria de producción de arroz. En España se producen 750000 toneladas al año de las cuales un 20 % es cáscara. Si este residuo se acumula en el medio ambiente puede ocasionar graves problemas medioambientales ya que su alto contenido en sílice hace que tenga baja degradabilidad. Debido a su alto poder calorífico se emplea para generar bioenergía. Este combustible de biomasa sostenible consta de aproximadamente 40% en peso de celulosa, 30% en peso de lignina y 20% en peso de sílice (He et al., 2013). Por tanto, las cenizas resultantes de la combustión controlada de la cáscara de arroz contienen sílice de alta pureza en forma amorfa o cristalina dependiendo de la combustión y pequeñas cantidades de sales inorgánicas (Andra-Arcosa et al., 2007). Por tanto, la producción de arroz se caracteriza por generar cantidades significativas de residuos, alrededor del 18–20% del peso total se convierte en ceniza en la incineración (Zafar et al., 2015).

Las características físico-químicas de las cenizas tales como el contenido en componentes cristalinos/amorfos, distribución de tamaño de partícula y superficie

específica influyen en la actividad puzolánica. En el caso de las puzolanas obtenidas en las cenizas de cáscara de arroz, la forma más viable de mejorar sus propiedades consiste en controlar las quemas, teniendo en cuenta el tiempo y la temperatura de combustión. A temperaturas de 400-850°C la sílice se forma en fase amorfa de mucha reactividad.

La sílice amorfa tiene una amplia gama de aplicaciones, tales como como fabricación de geles de sílice y chips de silicona; síntesis de carbón activado y sílice; producción de materiales de construcción ligeros; y aislamiento, catalizadores, zeolitas, ingredientes para baterías de ión litio, grafeno, almacenamiento de energía / condensador, captura de carbono y uso en vehículos de administración de fármacos (Cuenca et al., 2013).

Por otra parte, el SiO_2 amorfo altamente reactivo presente en la ceniza de cáscara de arroz hace de este residuo un material con marcado carácter puzolánico, encontrando un enorme potencial como materia prima alternativa a los materiales tradicionales en la industria de fabricación de materiales de construcción.

La utilización de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción, es un tema bastante explotado en la investigación de materiales de construcción sostenibles, y no sólo en la Universidad de Jaén. De este modo si se realiza una revisión bibliográfica de artículos relacionados con el tema, en cualquier portal de divulgación científica, se encuentra un gran número de trabajos e investigaciones al respecto. Por ejemplo en Science Direct, revisando las publicaciones de los últimos cinco años, se puede encontrar más de 1800 artículos que tratan de la utilización de las cenizas de cáscara de arroz como material de construcción, de los cuales 451 están relacionados con la fabricación de ladrillos y 1089 sobre su utilización en hormigones. Por lo tanto, se puede comprobar que, el mayor porcentaje de investigaciones acerca de la utilización de cenizas de cáscara de arroz como material de construcción, van encaminadas a su utilización en hormigones (Figura 1). En estos trabajos se estudian temas como el porcentaje óptimo de cenizas que se debe adicionar a la mezcla del hormigón (Blessen, 2018), la durabilidad de sus propiedades (Anhad, 2018), o su viabilidad en hormigones especiales, como los de alto rendimiento (Sung-Hoon et al., 2019),

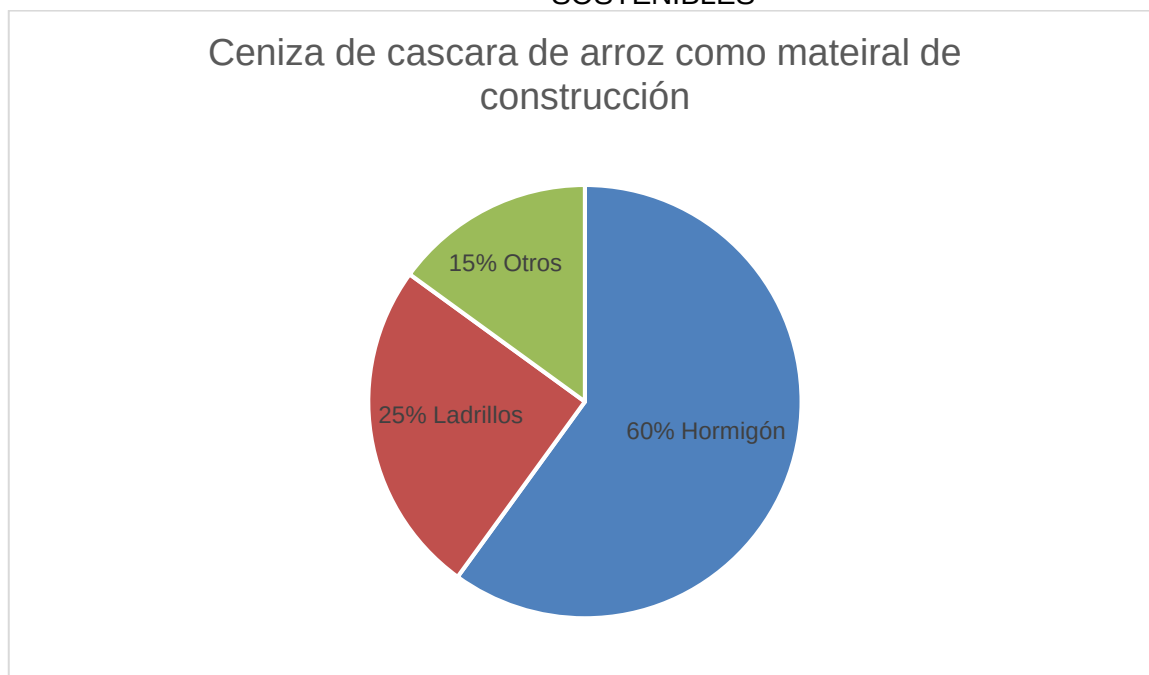


Figura 1. Porcentaje de investigaciones de los distintos usos de la ceniza de cáscara de arroz como material de construcción en los últimos cinco años.

1.2.2. GeoSilex

El subproducto GeoSilex es un sustitutivo del cemento, compuesto de diversos materiales y con características que lo hacen especialmente indicado para la construcción sostenible.

Se obtiene a partir de residuos industriales generados en la fabricación del acetileno. El acetileno (C_2H_2) es un gas que se utiliza como combustible por su gran rendimiento energético. De la reacción del carburo de calcio (CaC_2) con el agua se obtiene acetileno e hidróxido de calcio. Este hidróxido de calcio que es un desecho para la industria del acetileno, es la materia prima del GeoSilex cuya patente pertenece a la empresa Trenzamet S.L. y la Universidad de Granada (2010). El hidróxido de calcio se convierte en GeoSilex tras un proceso de purificación que elimina sulfuros, sulfitos, sulfatos y restos de carbono orgánico (Figura 2). Los residuos del proceso de fabricación del GeoSilex se reutilizan en la industria cerámica. Haciendo que este proceso sea absolutamente respetuoso con el medio ambiente ya que su materia prima es residuo de otra industria y sus residuos se utilizan como materia prima para otra.

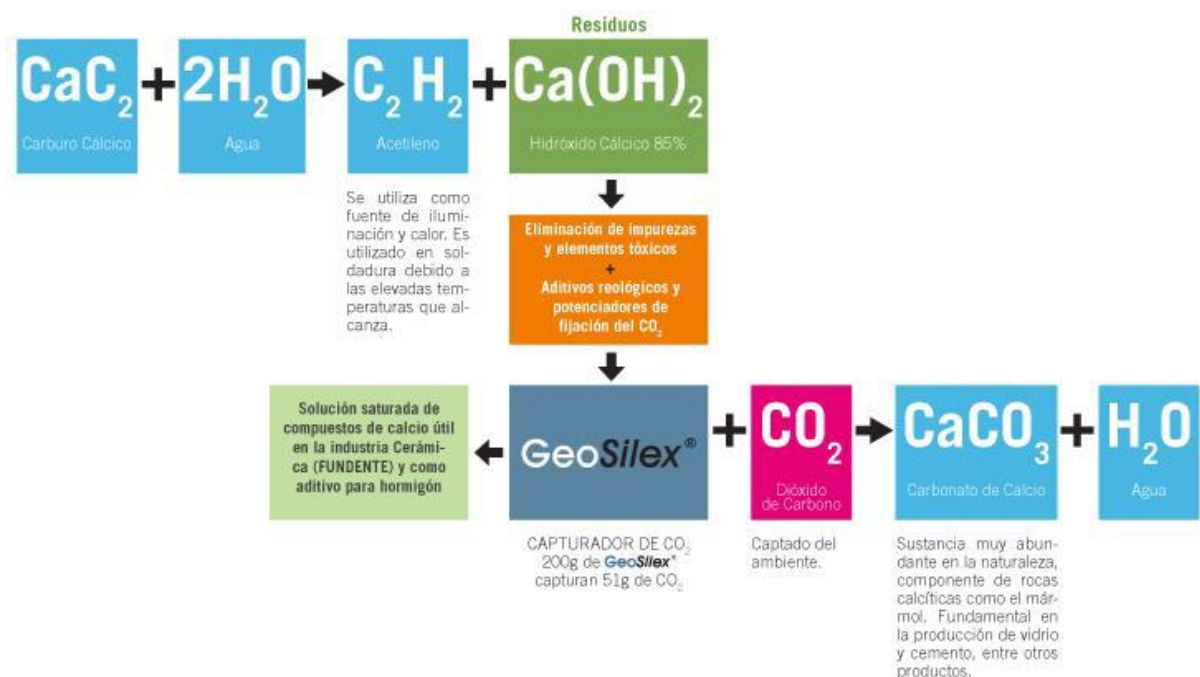


Figura 2. Proceso de obtención del GeoSilex (<http://www.GeoSilex.com/GeoSilex/proceso-deobtencion-del-GeoSilex>)

Entre las principales cualidades del GeoSilex se encuentran:

- Sustitutivo parcial del cemento: Su adicción en morteros y hormigones permite reducir el 45 % de cemento, sin modificar las resistencias.
- Material hidrófilo: el GeoSilex es un material que retiene agua, favoreciendo el anclaje del mortero a las piezas de fábrica, ya que evita la deshidratación del cemento durante el fraguado y permite una mayor penetración en los poros del sustrato.
- 100 % procedente de residuos industriales: su coste energético y medioambiental está amortizado por ser material que proviene de residuos.
- Captador de CO_2 ambiental: tiene una capacidad de captación de CO_2 equivalente al 50 % de su peso, debido a que es una nano-Portlandita pura muy reactiva Ca(OH)_2 .
- Retardador de la carbonatación del hormigón: actúa como un reservorio alcalino, tiene un pH 12.5.

- Inhibidor de la corrosión de armaduras metálicas: este elevado nivel de pH también favorece la protección de las armaduras ante la carbonatación del hormigón.
- Activador de la reducción fotocatalítica de NO_x y otros contaminantes tóxicos urbanos: material mesoporoso absorbente de gases tóxicos.
- Reductor de la huella de carbono del hormigón: debido a que procede de residuos se disminuye el costo energético para la obtención de GeoSilex.

En cuanto a la utilización de GeoSilex como material de construcción es más difícil encontrar resultados a la hora de realizar una revisión bibliográfica, no obstante encontramos un buen ejemplo en el trabajo de investigación realizado por la profesora de la Universidad de Jaén, Dolores Eliche (Eliche-Quesada. et al. 2018). En este trabajo se investigó el uso de cenizas volantes de carbón como materia prima para la fabricación de ladrillos de arcilla cocida y ladrillos no cocidos calcáreos de sílice. Los ladrillos de arcilla cocida se fabricaron utilizando diferentes proporciones de residuos y arcilla comercial. Los ladrillos de sílice calcáreos no cocidos se prepararon utilizando dos desechos como materia prima, las cenizas volantes de carbón y el GeoSilex, un residuo de cal hidratada que proviene completamente de los residuos de la industria del acetileno. Se investigaron diferentes proporciones de ceniza y GeoSilex y los resultados indicaron que la incorporación de hasta un 20 % en peso de ceniza produjo ladrillos de arcilla cocida con propiedades físicas y mecánicas similares a los ladrillos de control sin residuos. Sin embargo, para adiciones mayores de residuos, se reducen las propiedades mecánicas debido a un aumento de la porosidad abierta. La caracterización de los ladrillos sílico-calcáreos no cocidos, mostró una reducción en los valores de densidad aparente y absorción de agua cuando el contenido de cenizas volantes de carbón disminuye. Los ladrillos de sílice calcáreo que contienen entre un 40 y 60 % en peso de cenizas ofrecieron los valores más altos de resistencia a la compresión, entre 46 y 43 MPa. De manera que, esta investigación demostró que, tanto los ladrillos cocidos con arcilla y cenizas volantes, como los ladrillos no cocidos calcáreos de sílice fabricados a partir de ceniza y GeoSilex, presentaron propiedades tecnológicas óptimas que cumplen con los estándares de calidad.

En este proyecto se utiliza el GeoSilex como sustituto de la cal en la fabricación de bloques sílico-calcáreos. Ya han quedado de manifiesto todas las cualidades positivas que tiene el GeoSilex, a las que además habría que añadirle en este proceso de fabricación concretamente, el hecho de poder prescindir completamente de la cal, con las contraindicaciones que tiene el proceso de fabricación de cal como el alto consumo energético o la utilización de materias primas de origen natural.

1.3. Bloques sílico-calcáreos.

La búsqueda de nuevos materiales de construcción con menor emisión de gases de efecto invernadero y menor consumo energético durante su fabricación, ha dado lugar a materiales cerámicos que no necesitan cocción en el horno, obtenidos por cementación. Su obtención se basa en la cementación de las materias primas en sí debido a su actividad puzolánica.

Los materiales puzolánicos son sustancias naturales cuya composición química consta fundamentalmente de sílice, pudiendo contener Fe_2O_3 y otros óxidos, siendo el CaO prácticamente despreciable. Los materiales puzolánicos tienen gran afinidad por la cal y, aunque no endurecen por sí mismos cuando son amasados con agua, esa tendencia por combinarse con la cal hace que, finamente molidos, en presencia de agua y a temperatura ambiente puedan reaccionar con el Ca(OH)_2 producido para formar compuestos de silicato de calcio hidratados y aluminato de calcio hidratados que presentan buenas resistencias mecánicas.

Estos aluminatos o silicatos cálcicos hidratados, son insolubles en agua y tienen forma de gel. Este gel aporta resistencia y ocupa los espacios porosos. Esta microestructura no sólo mejora la resistencia mecánica, sino que el material acabado tiene un tiempo de vida más largo según el medio ambiente al que esté expuesto.

Los bloques sílico-calcáreos, de forma genérica, se componen tradicionalmente por una mezcla en agua de cal viva finamente molida y arena fina natural con un alto contenido en sílice, que se moldean a presión y no necesitan cocción, puesto que se endurecen con vapor o inmersión en agua. Durante el tratamiento la sílice de la arena reacciona químicamente con la cal para producir silicatos-cálcicos hidratados, que actúan como agente cementante fuerte y durable que une las partículas de la arena.

Actualmente, se han empleado en lugar de arena de sílice, distintos residuos con actividad puzolana como cenizas de carbón o cenizas de biomasa, combinados con cal viva o residuos ricos en hidróxido cálcico, para desarrollar la fabricación de unidades sílico-calcáreas (Horpibulsuk et al, 2012 y 2014; Vichan, 2013; Carrasco-Hurtado et al., 2014, Eliche-Quesada et al., 2018). En este estudio se ha empleado para la fabricación de los bloques sílico-calcáreos como fuente de sílice cenizas de cáscara de arroz y como fuente de cal el residuo de la industria del acetileno denominado comercialmente GeoSilex.

1.4. Objetivos

El objetivo general del proyecto es la valorización y aprovechamiento de dos residuos, ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice y GeoSilex como fuente de cal, en la fabricación de bloques sílico-calcáreos sostenibles mediante el proceso de cementación.

Así mismo se pretende poner a disposición de la industria de la construcción una alternativa fiable, ecológica y económicamente viable a la producción de ladrillos sílico-calcáreos convencional. Además de dar utilidad a los dos residuos descritos anteriormente que de otro modo irían a vertedero y la reducción de emisiones de gases de efecto invernaderos que supone la utilización de este método de fabricación, frente al convencional basado en la cocción de los materiales.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Caracterizar de las materias primas, GeoSilex y cenizas de cáscara de arroz.
- Elaborar probetas de bloques sílico-calcáreo con distintas proporciones de GeoSilex y ceniza de cáscara de arroz, que irán del 20 al 80 % de cada materia prima.
- Determinar las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de los bloques obtenidos de acuerdo con la normativa vigente.

Con la consecución de estos objetivos 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:

- (i) Estudiar que los nuevos bloques sílico-calcáreos desarrollados presentan posibilidades para desarrollar un producto con unas prestaciones o ventajas competitivas, especialmente en sostenibilidad, superiores a las que presentan los bloques sílico-calcáreos que no incorporan residuos, al suponer un ahorro de materia prima, economizando el proceso de producción, al ser un material creado sólo mediante residuos.

- (ii) Proporcionar a los sectores generadores de este tipo de residuos una retirada sostenible de los residuos generados, estableciendo la cantidad de cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex que se puede valorizar mediante su uso como materia prima en la fabricación de unidades sílico-calcáreas.

2. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

2.1. Cenizas de cáscara de arroz

Las cenizas de cáscara de arroz utilizadas en este trabajo fin de grado han sido suministradas por Herba Ricemills S.L., empresa productora de arroz situada en San Juan de Aznalfarache, Sevilla. Las cenizas presentan un color negro debido a que la temperatura de combustión no se ha controlado (Figura 3).



Figura 3. Cenizas de cáscara de arroz

2.2. GeoSilex

El GeoSílex que hemos utilizado en este proyecto ha sido suministrado por la empresa GeoSilex Trenza Metal S.L. en forma de pasta. La pasta se somete a un proceso de secado a 80 °C en estufa para eliminar la humedad. Después de secado se procede a su molienda en molino de bolas para obtenerlo en forma de polvo (Figura 4).



Figura 4. GeoSilex

2.3. Caracterización de las materias primas

Antes de proceder a la fabricación de las probetas se caracterizan las materias primas (GeoSilex y cenizas de cáscara de arroz)

2.3.1. Caracterización química

2.3.1.1. Determinación del PH y del contenido en carbonatos

La medida del PH de los residuos empleados como materias primas se hizo con un pH-metro de sólidos PCE-PH20S de la marca PCE Instrument (Figura 5)



Figura 5. PCE-PH20S metro de sólidos.

El contenido en carbonatos se hizo mediante la calcimetría de Bernard. El método se basa en la reacción del ácido clorhídrico HCl con el carbonato cálcico CaCO_3 desprendiendo CO_2 y midiendo la cantidad emitida de este.

2.3.1.2. Fluorescencia de Rayos X

La composición química de los materiales empleados se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) usando el equipo Philips Magix Pro (PW-2440) (Figura 6). Espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X. Este ensayo consiste en excitar cada muestra con una fuente que emite rayos X. La radiación que incide sobre la muestra, hace que se expulsen los electrones que se encuentran en las capas interiores del átomo, haciendo que los electrones de las capas exteriores ocupen las vacantes dejadas por los electrones en las zonas interiores. Esta radiación es característica de cada elemento dentro del espectro.



Figura 6. Equipo de fluorescencia de rayos X Philips Magix Pro PW-2440.

2.3.2. Caracterización física

2.3.2.1. Distribución granulométrica

El análisis de la distribución granulométrica de las materias primas, se realiza en el equipo Malvern-Mastersizer 2000 (Figura 7). El rango de análisis que presenta el equipo es de entre 0,02 y 1500 micras, realizándose con la tecnología de difracción de luz láser.



Figura 7. Equipo Malvern-Mastersizer 2000.

El ensayo consiste en un rayo láser monocromático expandido que pasa a través de una muestra en polvo, por lo que la luz se difracta, produciéndose una figura de difracción, en el plano de enfoque de la lente, de simetría radial (discos de Airy). Si las partículas que son atravesadas por el láser presentan tamaños diferentes, la figura de difracción que se obtiene se presenta como una superposición de figuras de Airy. Cada una de ellas se corresponde con un diámetro de partícula y su intensidad decrece con el trayecto al centro. La intensidad luminosa que poseen los discos de Airy es directamente proporcional a la cantidad de partículas.

2.3.2.2. Densidad relativa y superficie específica

La determinación de la densidad relativa de las materias primas se realiza mediante el frasco volumétrico de Le Chatelier de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{\text{Masa del material}}{\text{Volumen desplazado}} \text{ (Ec. 1)}$$

Una vez obtenida la densidad relativa, se puede calcular la superficie específica según el método de Blaine, mediante la siguiente expresión:

$$S \left(\frac{cm^2}{g} \right) = \frac{524,17 * 2,66 \sqrt{t}}{\rho} \text{ (Ec. 2)}$$

Siendo:

ρ = Densidad de la muestra (g/cm^3).

t = Tiempo que se obtiene en el ensayo de Blaine.

2.3.3. Caracterización mineralógica (DRX)

La caracterización mineralógica se realiza por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX). La difracción de rayos X es una técnica experimental cuyo objetivo es identificar las fases cristalinas o semicristalinas de cualquier material. Esta técnica es muy útil para analizar los componentes presentes en cada fase.

Para realizar el análisis mineralógico se empleó un difractómetro automatizado de rayos X X-Pert Pro MPD (PANanalytical) equipado con un monocromador primario Ge (111), en el que usa la difracción de rayos X y la radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406$). Para identificar las fases cristalinas se emplea el software High Score Plus de PANanalytical, que utiliza la base de datos COD_201.

2.4. Preparación de los bloques sílico-calcáreos a partir de cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex

El GeoSilex que se utiliza como se ha indicado anteriormente, está en forma de pasta, por lo que seca a 80°C en estufa y se muele para obtener un polvo fino de

tamaño de grano homogéneo. Las cenizas de cáscara de arroz, presentan un tamaño de grano pequeño, por lo que no se sometieron a ningún tratamiento de molienda.

Una vez pesadas las cantidades adecuadas de las materias primas se procedió al mezclado de las cenizas de cáscara de arroz (CCA) con GeoSilex (G) en diferentes proporciones. Se realizaron ocho mezclas con distintos porcentajes en peso de GeoSilex (G) y cenizas de cáscara de arroz (CCA) que van del 20 al 80 % de cada materia prima de la mezcla. De manera que se obtuvieron las siguientes series: 20CCA-80G, 30CCA-70G, 40CCA-60G, 50CCA-50G, 60CCA-40G, 70CCA-30G, 80CCA-20G.

Una vez mezcladas en seco las materias primas en amasadora planetaria (Figura 8) hasta conseguir una mezcla homogénea, se le añadió un 30 % en peso de agua para conseguir una plasticidad adecuada y ausencia de defectos principalmente grietas durante la etapa de conformación. El mezclado en estado semiseco se realiza hasta que se consiguió una pasta uniforme. .



Figura 8. Amasadora C0085CE, con recipiente y pala

A continuación se fabricaron probetas utilizando una prensa hidráulica (Figura 9) y un punzón normalizado de confinamiento de probetas (Figura 10).



Figura 9. Prensa hidráulica.

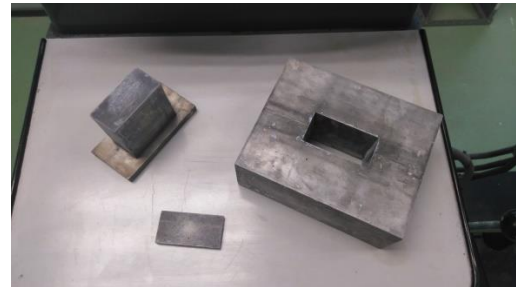


Figura 10. Punzón normalizado.

Se fabricaron probetas de aproximadamente 40 g a las que se les aplicó una presión de 10 MPa, obteniendo unas dimensiones de 60 mm de largo por 30 mm de ancho. Se fabricaron para cada serie diez probetas con cada muestra de mezcla y se dejaron secar de forma natural durante un día para que se endurecieran antes de pasar a la etapa de curado. En el proceso de curado las probetas se sumergieron en agua a temperatura ambiente (20 °C aproximadamente) durante 28 días de acuerdo con la norma EN 12390-2: 2009 (EN 12390-2, 2009) (Figura 11). Por último se sacaron del agua y se secaron de forma natural, al aire durante una semana (Figura 12).



Figura 11. Probetas en proceso de curado.



Figura 12. Probetas en proceso de secado.

2.5. Caracterización de los bloques

2.5.1. Caracterización química

2.5.1.1. Espectrografía IR

El análisis por espectrografía infrarroja de los bloques sílico-calcáreos fabricados a partir de cenizas de cáscara de arroz y Geolisex, se ha realizado con un espectrómetro FTIR Bruker Tensor 27, que tiene un rango espectral de 7500 – 370 cm^{-1} , con un divisor de haz de bromuro potásico (KBr). Está provisto de un detector DLaTGS de alta sensibilidad y ventanas de KBr e interferómetro con alineación permanente RocksolidTM de alta estabilidad. Se utilizó el método de Reflexión Total Atenuada o ATR para evitar posibles zonas de saturación del espectro. Este método se basa en la reflexión interna total cuando el haz incide en un medio con menor índice de reflexión y con un ángulo denominado crítico. En estas condiciones la radiación se refleja totalmente (Tolstoy, Chernyshova, Skryshevsky, 2003). Aunque no exista propagación, sí que existe absorción por parte de la muestra. La absorción producirá la atenuación de la radiación formando el correspondiente espectro. Los bloques GeoSilex y cenizas de cáscara de arroz se analizaron con ATR en el rango entre los 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y un simple tiempo de escaneado de 100 scans en modo absorbancia.

2.5.2. Caracterización física

2.5.2.1. Dimensiones de las probetas

Las dimensiones de las probetas se midieron de acuerdo a la norma EN 772-16: 2011 (EN 772-16, 2011). Se tomaron medidas aproximadamente en el punto medio de cada probeta (Figura 13).

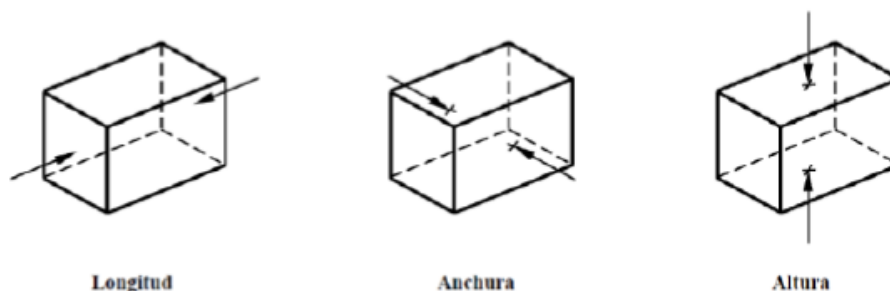


Figura 13. Dimensiones de las probetas.

2.5.2.2. Succión de agua

La succión de agua es el volumen de agua absorbida por capilaridad durante una breve inmersión parcial. Se realizan ensayos para determinar la succión de agua según el procedimiento estándar UNE-EN 772-11 (UNE-EN 772-1, 2011).

El ensayo se realiza secando las probetas hasta peso constante P_i . Se calculan las dimensiones de la cara de la probeta que va a estar en contacto con el agua (A). Se llena un recipiente con la cantidad de agua adecuada para que al introducir la probeta quede 3 mm de su altura sumergida. Se pone la probeta en el recipiente durante un minuto, se saca del mismo, se seca superficialmente y se vuelve a pesar, obteniendo el peso Q_i .

La succión de agua se obtiene de acuerdo con la expresión:

$$S \left(\frac{g}{cm^2 * min} \right) = \frac{Q_i - P_i}{A} \text{ (Ec. 3)}$$

2.5.2.3. Absorción de agua

La absorción de agua es una medida indirecta de la porosidad abierta, se ha determinado de acuerdo con la norma EN 772-21: 2011 (UNE-EN 772-21, 2011).

Esta norma europea describe un método para determinar la absorción de agua, por inmersión en agua fría, de las piezas de arcilla cocida y sílico-calcáreas para fábrica de albañilería.

El procedimiento consiste en secar las probetas en una estufa ventilada hasta masa constante, M_d a una temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. La masa constante se alcanza cuando, durante el proceso de secado, en dos pesadas sucesivas realizadas con un intervalo no inferior a 24 h la pérdida de masa entre ambas pesadas no supera el 0,2 % de la masa total. Antes de proceder al pesaje, se deja que las probetas se enfríen a temperatura ambiente. A continuación se sumergen las probetas en el agua durante $48\text{h} \pm 0,5\text{ h}$ por último se sacan las piezas del agua se secan superficialmente y se registra su masa, M_s .

El número mínimo de probetas a estudiar debe ser seis, en nuestro caso se ha considerado conveniente estudiar ocho probetas de cada serie.

La absorción de agua, W_s de cada pieza redondeada al 1% más próximo, se calcula de acuerdo con la siguiente expresión.

$$W_s = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100\% \text{ (Ec. 4).}$$

2.5.2.4. Densidad aparente y porosidad aparente

Para calcular la densidad aparente y la porosidad aparente se debe obtener el peso suspendido, S , en una balanza hidrostática (Figura 14). Para ello se colocan las piezas sobre una bandeja fabricada con tela metálica, para que se sumerja con facilidad dentro de un recipiente con agua destilada a $22\text{ }^{\circ}\text{C}$, la bandeja está anclada a la balanza que nos arrojará los valores de masa de la probeta sumergida.

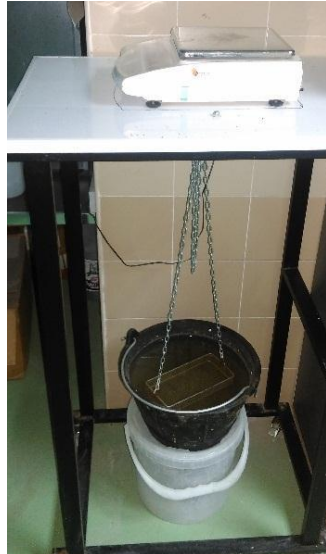


Figura 14. Balanza hidrostática.

La densidad aparente, B, en gramos por centímetro cúbico se obtiene de acuerdo con la expresión:

$$B \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{Md}{Ms-S} \times 100 \text{ (Ec. 5)}$$

La porosidad aparente, P, en porcentaje, se calcula empleando la expresión:

$$P(\%) = \frac{Ms-Md}{Ms-S} \times 100 \text{ (Ec. 6)}$$

2.5.3. Comportamiento mecánico

2.5.3.1. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión en bloques sólidos de construcción, es la carga unitaria aparente a la rotura bajo un esfuerzo axial de compresión. Es uno de los ensayos más importantes de los materiales con uso estructural. La resistencia a la compresión se calcula de acuerdo a la norma EN 772-1:2011 (EN 772-1, 2011), sobre seis probetas, empleando una prensa MTS 810 Material Testing Systems (Figura 15) y un útil para reducir el área sobre la que se aplicaba el esfuerzo.



Figura 15. Ensayo de resistencia a compresión. Máquina de ensayo MTS 810 Material Testing Systems.

A las probetas se les aplicó un esfuerzo normal progresivamente creciente, centrado en su cara superior. La resistencia a la compresión resulta de dividir la carga máxima alcanzada, F , por la superficie sometida a carga, A . Esta superficie no es el área de la probeta, si no el área del útil con el que aplicamos la presión a la probeta que sería de 625 mm^2 .

Los valores de la resistencia a compresión se calculan de acuerdo con la expresión:

$$\sigma \left(\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right) = \frac{F}{A} \text{ (Ec. 7)}$$

2.5.3.2. Resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión se calcula aplicando a las probetas una carga según se describe en la figura 16, y aumentando progresivamente la carga hasta la rotura de la pieza.

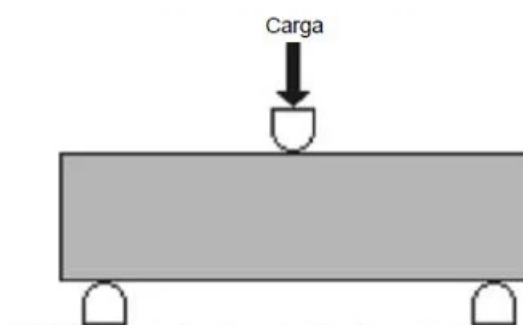


Figura 16. Ensayo de resistencia a flexión. Aplicación de la carga.

Para realizar el ensayo se emplea la máquina Universal de ensayos MTS Insight 5, del laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Jaén. El equipo cuenta con dos rodillos de acero que sirven de apoyos situados a una distancia de 40 mm y un tercero situado en mitad de los otros dos con el que se aplica la carga de forma progresiva (Figura 17).

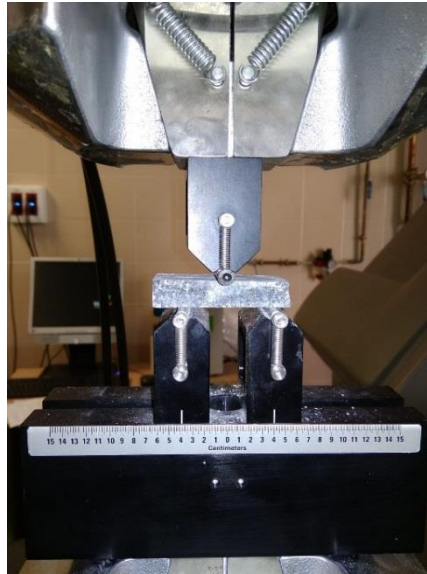


Figura 17. Ensayo de resistencia a flexión. Máquina MTS Insight 5.

El cálculo de la resistencia a flexión se realiza según la expresión:

$$f = \frac{3 * F * l}{2 * b * d^2}$$

Donde:

F = Carga máxima que se le aplica a la probeta en Newton (N).

l = Distancia entre los rodillos de apoyo en milímetros (mm).

b = Ancho de la probeta en milímetros (mm).

d = Altura de la probeta en milímetros (mm).

2.5.4. Comportamiento térmico

La conductividad térmica de los bloques sílico-calcáreos tras 28 días de curado, se determinó a 10 °C utilizando un medidor de flujo de calor FOX 50 TA Instrument (Figura 18), de acuerdo con la norma ISO 8302 (ISO 8302,1991).



Figura 18. Medidor de flujo de calor FOX 50 TA Instrument

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de materias primas.

3.1.1. Determinación del pH y del contenido en carbonatos.

En la Tabla 1 se muestran los resultados del pH y del contenido en carbonatos obtenidos en las muestras de GeoSilex y cenizas de cáscara de arroz (CCA).

Muestra	pH	Carbonatos (%)
GeoSilex	12,5	16,6
CCA	8,2	5,6

Tabla 1. pH y contenido en carbonatos de las materias primas

Las cenizas de cáscara de arroz presentan un pH básico de 8,2 siendo mayor el pH del GeoSilex. Los valores altos de pH favorecen la reacción puzolánica entre la sílice de las cenizas y la cal del GeoSilex para obtener materiales cementosos similares a los obtenidos en la hidratación del cemento. En cuanto al contenido en carbonatos se observa un mayor contenido en el residuo Geoxilex debido a su fácil carbonatación.

3.1.2. Fluorescencia de Rayos X.

La composición química de las cenizas de cáscara de arroz (CCA) y del GeoSilex obtenidas mediante FRX se indica en la Tabla 2.

Contenido en óxidos (%)	GeoSilex	CCA
SiO ₂	1,93	76,670
Al ₂ O ₃	1,13	0,183
Fe ₂ O ₃	0,12	0,233
CaO	67,2	0,821
MgO	0,09	0,654
K ₂ O	-	2,030
TiO ₂	0,04	-
P ₂ O ₅	0,01	1,620
SO ₃	1,62	-
Cl	0,03	-
SrO	-	0,035
LOI	27,8	17,780

Tabla 2. Composición química de las muestras.

Las cenizas de cáscara de arroz presentan un alto contenido en sílice (76,7 %), con porcentajes inferiores al 3 % de K_2O , CaO y P_2O_5 . La pérdida por ignición es elevada, indicando un alto contenido de inquemados. El alto contenido en sílice favorece la reacción puzolánica con la cal del GeoSilex, que está compuesto fundamentalmente por CaO (67,2 %), siendo su pérdida de ignición elevada (27,7 %) debido a su fácil carbonatación. Se observa que las cenizas presentan un contenido en potasio del 2,03 % y el GeoSilex un bajo contenido en Cl (0,03 %). La presencia de cloro y potasio en materiales cementantes puede deteriorar la microestructura, reduciendo su durabilidad (Filipponi et al, 2003).

3.1.3. Distribución granulométrica.

La distribución de tamaño de partícula de las materias primas cenizas de cáscara de arroz y GeoSilex se muestra en las Figuras 19 y 20, respectivamente. El GeoSilex presenta un tamaño de partícula inferior a las cenizas de cáscara de arroz (CCA), como indica el tamaño medio de partícula, D_{50} , que es 96,1 μm para las CCA y 21,84 μm para el GeoSilex.

La fracción principal de las CCA está constituida principalmente por partículas del tamaño de la arena (0,063-2 mm) y una baja proporción de partículas finas (<0,002 mm) (Tabla 3). El GeoSilex presenta un tamaño de partícula inferior, estando constituido fundamentalmente por partículas del tamaño del limo y de la arena. El tamaño de partícula de las materias primas influye en la actividad puzolánica ya que, la disminución del tamaño de partícula aumenta la superficie específica y la velocidad de la reacción hidráulica (Agarwal, 2006).

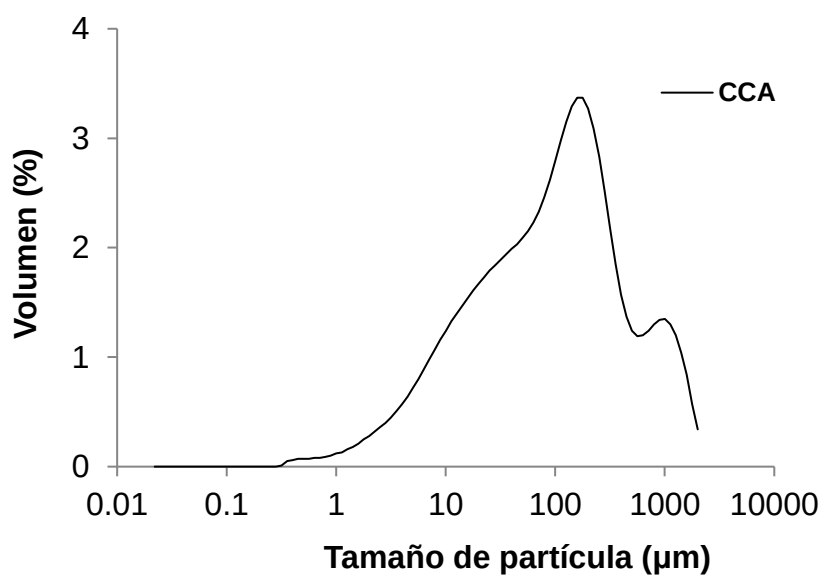


Figura 19. Tamaño de partícula de las cenizas de cáscara de arroz.

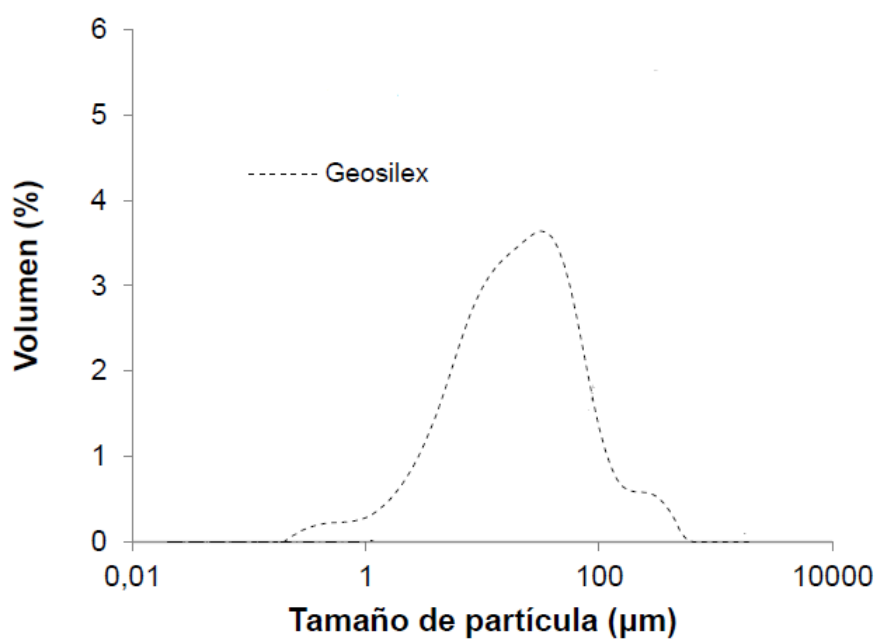


Figura 20. Tamaño de partícula del GeoSilex.

Distribución de tamaño de partícula (mm)	GeoSilex (% part.)	CCA (% part.)
Contenido en arcilla < 0,002	4,35	1,73
Contenido en limo (0,002-0,063)	74,68	36,86
Contenido en arena (0,063-2)	20,97	61,41

Tabla 3. Distribución de tamaño de partícula del GeoSilex y de las cenizas de cáscara de arroz.

3.1.4. Densidad relativa y superficie específica.

Los valores de densidad relativa y de superficie específica se encuentran en la Tabla 4. Como se puede observar la superficie específica obtenida por el método de Blaine (Cebrián y Pisonero, 1971) es bastante más alta, aproximadamente el triple, para el GeoSilex que para las CCA. En cuanto a la densidad relativa obtenida mediante el frasco volumétrico de Le Chatelier indica que las cenizas de cáscara de arroz son más ligeras que el GeoSilex.

Muestra	Área superficial (cm ² /g)	Densidad relativa (kg/m ³)
GeoSilex	6224	2378
CCA	1948	2148

Tabla 4. Área superficial y densidad relativa de las materias primas.

3.1.5. Caracterización mineralógica (DRX).

Las fases cristalinas presentes en las materias primas se han determinado por difracción de rayos X.

En el patrón de difracción de las cenizas de cáscara de arroz (Figura 21), se observa como la fase cristalina principal es la sílice en forma de cristobalita (polimorfo de óxido de sílice que se forma en la combustión de la cáscara de arroz).

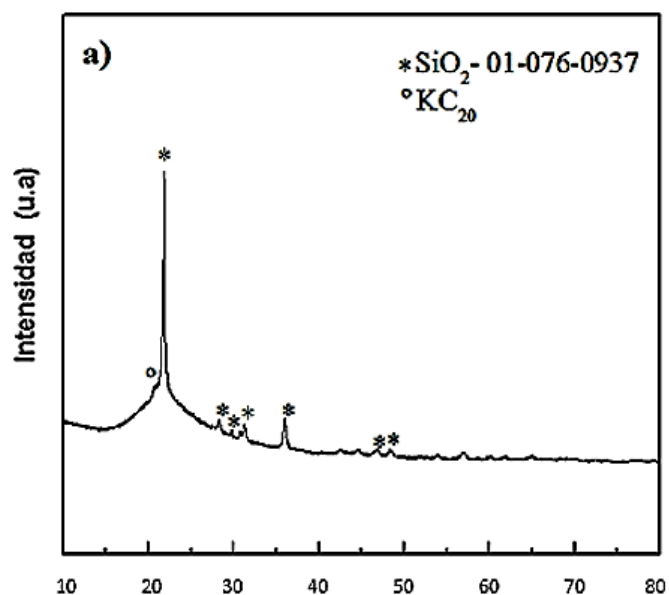


Figura 21. Patrón de difracción de las cenizas de cáscara de arroz.

Los datos del DRX del GeoSilex indican que está compuesto fundamentalmente por portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), observándose también pequeños picos de difracción del carbonato de calcio, debido a la carbonatación del subproducto (Figura 22).

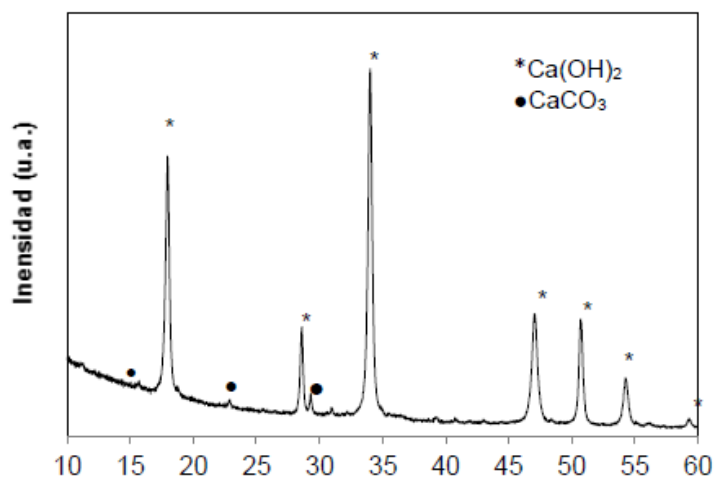


Figura 22. Patrón de difracción del GeoSilex.

3.2. Caracterización de los bloques sílico-calcáreos.

Los bloques sílico-calcáreos fabricados a partir de GeoSilex (G) y cenizas de cáscara de arroz (CCA), que contienen contenidos en los residuos que emplean como materia prima de un 20 al 80 % de cada material, fueron caracterizados física, mecánica y térmicamente. Una simple inspección ocular de los bloques obtenidos permite observar la diferencia de tonalidades en las muestras, siendo más oscuros los bloques a medida que se incrementa el contenido en cenizas de cáscara de arroz contienen (Figura 23). Otra apreciación importante es que los bloques compuestos por 80CCA-20G presentan grietas, que aparecieron durante el proceso de curado, posiblemente debido al incremento de volumen debido a las reacciones de expansión álcalis-carbonatos al producirse la absorción de agua.



Figura 23. Probetas fabricadas a partir de las diferentes proporciones de materias primas (cenizas de cáscara de arroz-GeoSilex). (80CCA-20G, 70CCA-30G, 60CCA-40G, 50CCA-50G, 40CCA-60G, 30CCA-70G, 20CCA-80G).

3.2.1. Densidad aparente y porosidad aparente

La densidad aparente de las probetas sílico-calcáreos obtenidas empleando distintas proporciones de residuos, CCA-G, estudiadas se muestra en la Figura 24

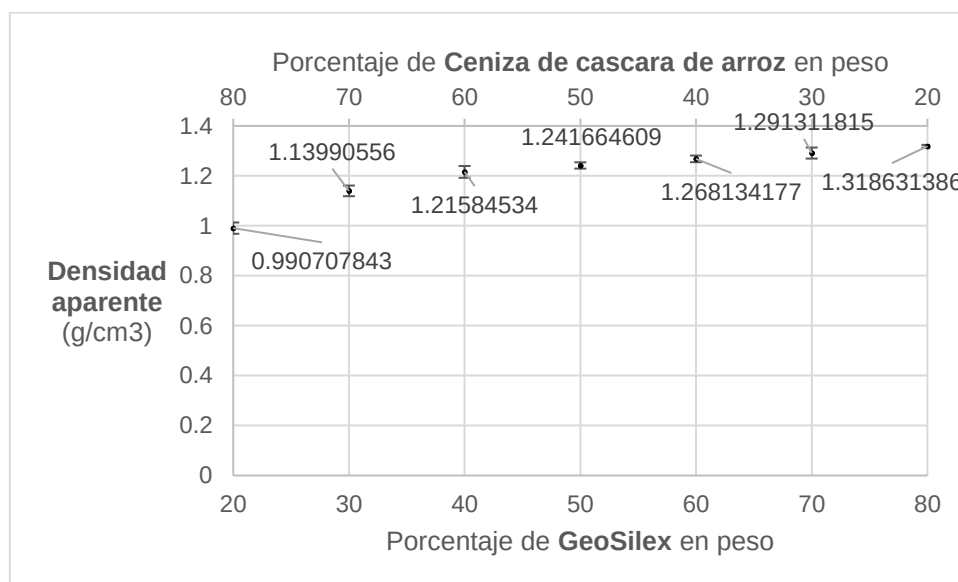


Figura 24. Densidad aparente de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.

Se puede observar como la densidad aparente aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de GeoSilex en las muestras. Así los bloques 80CCA-20G presentan una densidad de 0,991 g/cm³, incrementándose hasta 1,312 g/cm³ para los bloques 20CCA-80G, lo que supone un incremento del 32,4 %. Esto puede ser debido a la menor densidad del residuo CCA (2,148 g/cm³) con respecto a la densidad del Geosilex (2,378 g/cm³) (Tabla 4).

La porosidad aparente es una importante característica de los materiales de construcción, pues la porosidad de los ladrillos los hace vulnerables a los agentes medioambientales y químicos.

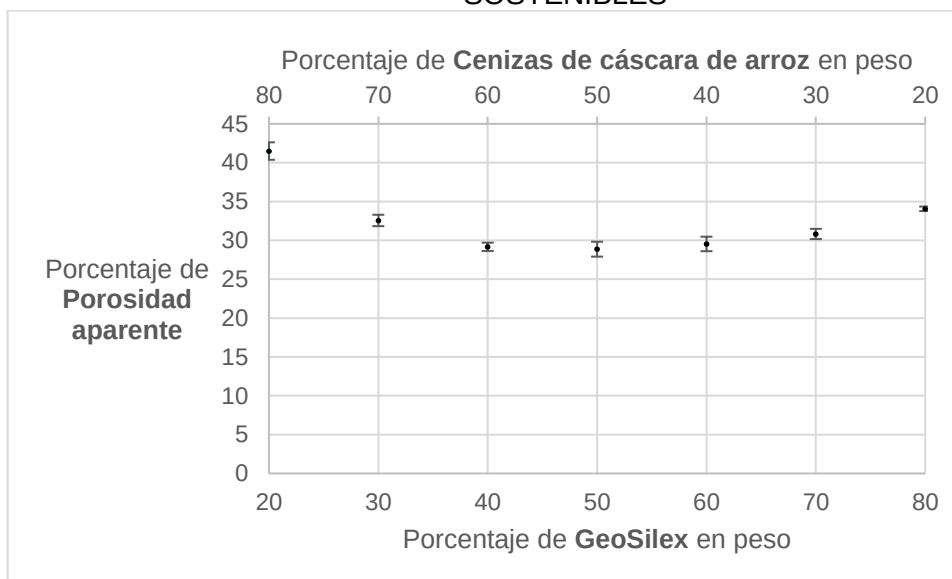


Figura 25. Porosidad aparente de las probetas sílico-calcáreas CCA-G.

Como se puede observar en la Figura 25 la porosidad aparente, sufre la tendencia opuesta a la densidad aparente. Así los bloques 80CCA-20G presentan el mayor valor de porosidad aparente (42,5 %), reduciéndose la porosidad aparente con la incorporación de cantidades crecientes de GeoSilex hasta un 28,9 % para los bloques 50CCA-50G. Mayores incorporaciones de GeoSilex (60-80 % en peso), producen probetas sílico-calcáreas con porosidades aparentes comprendidas entre un 29,5 y un 34,1 %.

3.2.2. Absorción de agua

La absorción de agua afecta a la durabilidad del bloque y es una medida indirecta de la porosidad abierta. El valor máximo de absorción de agua que establece la norma ASTM C67-07a: 2003 (ASTM C67-07a, 2003) depende tanto de la finalidad principal de los bloques sílico-calcáreos como del medio ambiente al que son expuestos. Para bloques sílico-calcáreos expuestos a condiciones climatológicas severas, la absorción de agua no puede ser superior al 17 %. Para bloques expuestos a condiciones meteorológicas moderadas, la absorción de agua no puede ser superior al 22 % y no se establece límite para los bloques no expuestos a la intemperie.

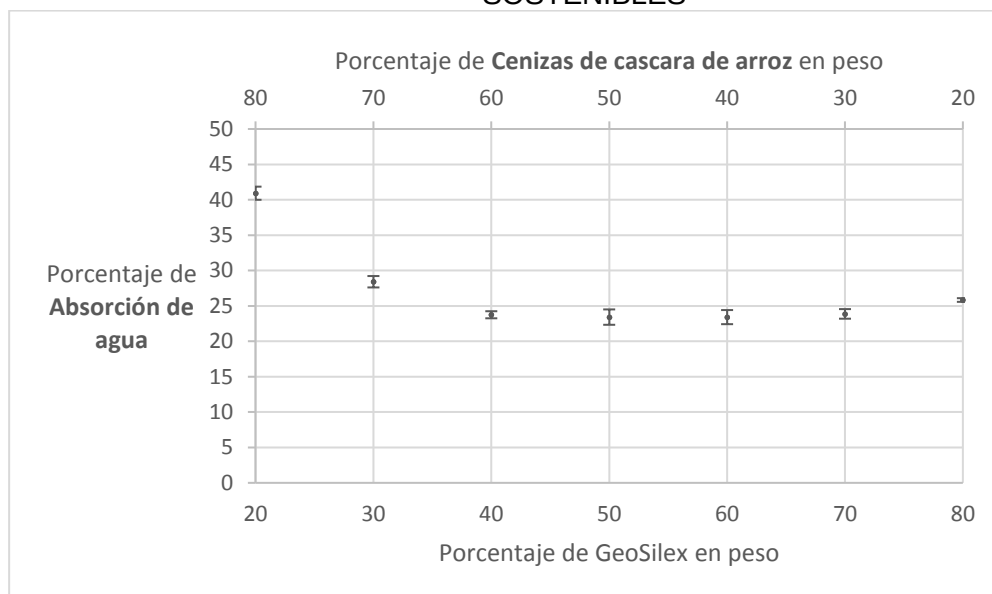


Figura 26. Absorción de agua de los bloques sílico-calcareos CCA-G.

Como se puede observar en la Figura 26 la absorción de agua disminuye cuando se adiciona del 40 al 70 % de GeoSilex. Los bloques 80CCA-20G presentan un valor muy alto de absorción de agua (40,9 %). La adición de un 40-70 % de GeoSilex da lugar a bloques con una absorción de agua de aproximadamente el 23,5 %, lo que indica una reducción de la absorción de agua del 42,5 %. Los bloques 60CCA-40G, 50CCA-50G y 40CCA-60 G presentan menores valores de porosidad aparente y absorción de agua, lo que podría indicar que en los mismos se ha formado una mayor cantidad de silicatos cálcicos hidratados que hacen que la red de poros sea más compacta. Dado los valores de absorción de agua que presentan los bloques, ninguno de ellos tiene las características apropiadas para estar a la intemperie, pues todos presentan un porcentaje de absorción de agua superior al 22 % y por tanto se podrían emplear sólo cuando no están expuestos a la intemperie. Los valores de absorción de agua elevados podrían dar lugar a la solubilización de sulfatos solubles cuando se empleen en condiciones muy húmedas, dando lugar a eflorescencias. Además, cuando se expongan a condiciones climáticas muy frías, pueden presentar una baja resistencia al daño por congelación debido a su alta capacidad de absorción de agua.

3.2.3. Succión de agua

La unión de los bloques sílico-calcáreos con el mortero depende de la capacidad de succión de agua del bloque y del poder de retención de agua del mortero. Por eso es importante conocer la succión de agua de los bloques.

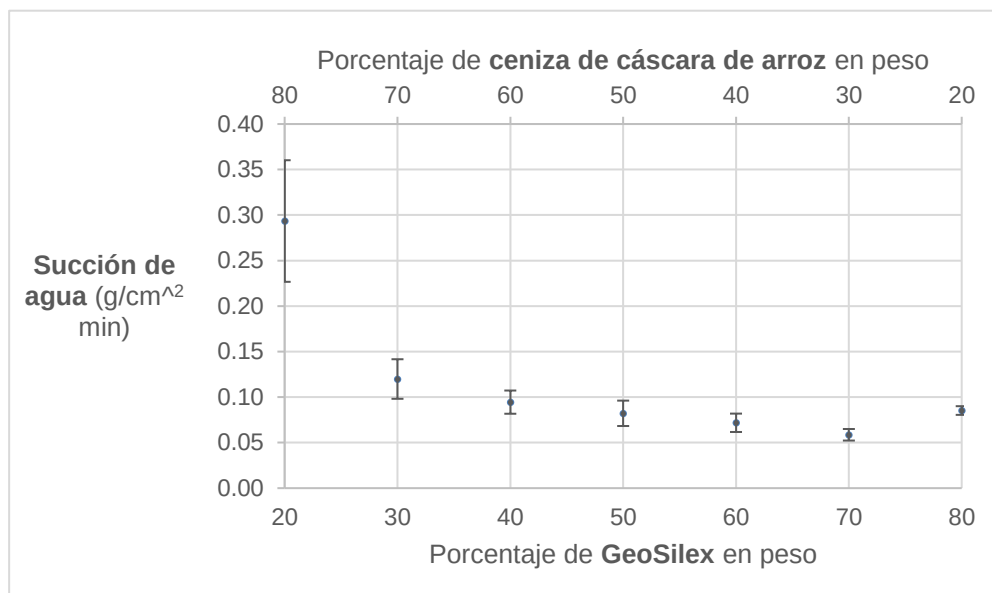


Figura 27. Succión de agua de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.

En la Figura 27 se puede observar que la succión de agua disminuye a medida que se incrementa el contenido el Geosilex, obteniéndose la máxima succión de agua, 0,293 g/cm²·min, para la composición 80CCA-20G, mientras que el valor mínimo de succión de agua, 0,059 g/cm²·min se obtiene para el bloque sílico-calcáreo 30CCA-70 G, presentando el bloque 20CCA-80G un valor de succión de agua de 0,085 g/cm²·min. Los bloques con contenidos entre el 50 y el 70 % del residuo Geosilex presentan valores comprendidos entre 0,082 y 0,059 g/cm²·min.

Según el reglamento RL-88 (RL-88, 2004), deben evitarse bloques con valores de succión de agua superiores a 0,45 g/cm²·min para asegurar un curado adecuado del mortero, ya que un bloque con valores altos de succión podría deshidratar dicho mortero. Por esta razón, se recomienda humedecer los bloques antes de su colocación cuando los valores de succión sean mayores a 0,15 g/cm²·min. Como puede observarse, todos los bloques cumplen la normativa y sólo los bloques sílico-calcáreos 80CCA-20G deben ser humedecidos antes de su colocación.

3.2.4. Caracterización mineralógica (DRX)

En la figura 28 se muestra el patrón de DRX de las muestras de los bloques sílico-calcáreos analizados en función del contenido en CCA y de G. Se pueden observar los picos de difracción presentes en las materias primas como el cuarzo, presente en la cenizas de cáscara de arroz y el hidróxido de calcio procedente del Geosilex, sustancias cristalinas que no reaccionan. Además se puede observar como en los bloques con mayor porcentaje de cenizas de cáscara de arroz los picos de mayor intensidad correspondientes al cuarzo, mientras que en los bloques con mayor contenido en Geosilex los picos que presentan mayor intensidad son los del hidróxido cálcico. En todos los bloques se pueden observar además pequeños picos de difracción, debido a su carácter amorfo, que corresponden a silicatos cálcicos hidratados formados en la reacción puzolánica que tiene lugar entre la sílice de las cenizas de cáscara de arroz y la cal del Geosilex y las cenizas.

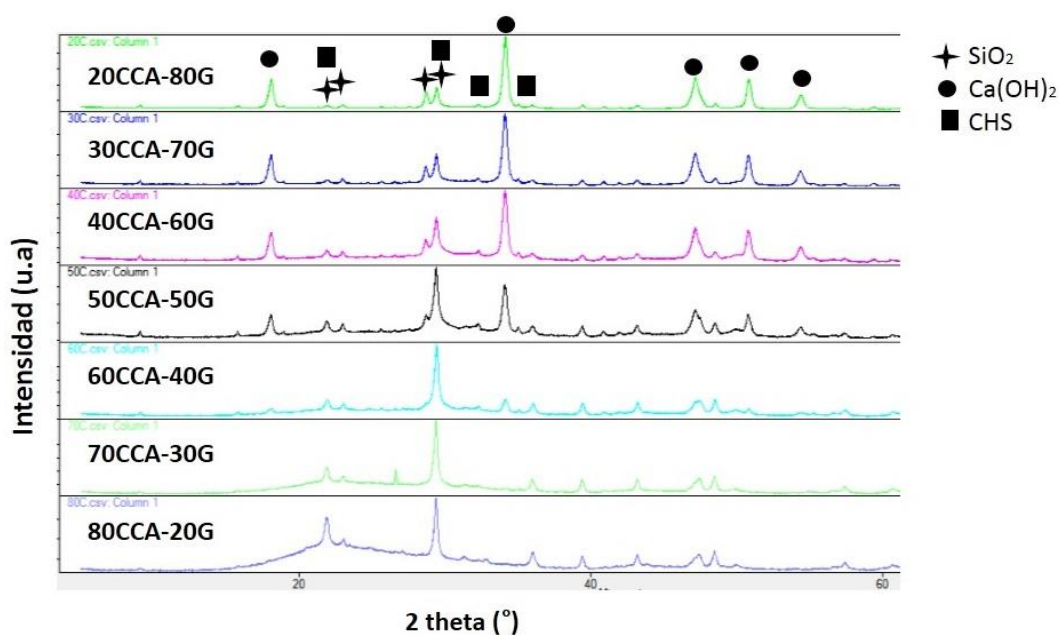


Figura 28. DRX de los bloques sílico-calcáreos CCA-G

3.2.5. Espectrometría infrarroja (FTIR)

Analizando la espectrografía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de las muestras extraídas de los bloques sílico-calcareos (Figura 29), se pueden observar los grupos funcionales existentes en el material y su intensidad dependiendo del porcentaje de cenizas de cáscara de arroz (CCA) y GeoSilex (G) presente en la mezcla correspondiente (Figuras 30-36).

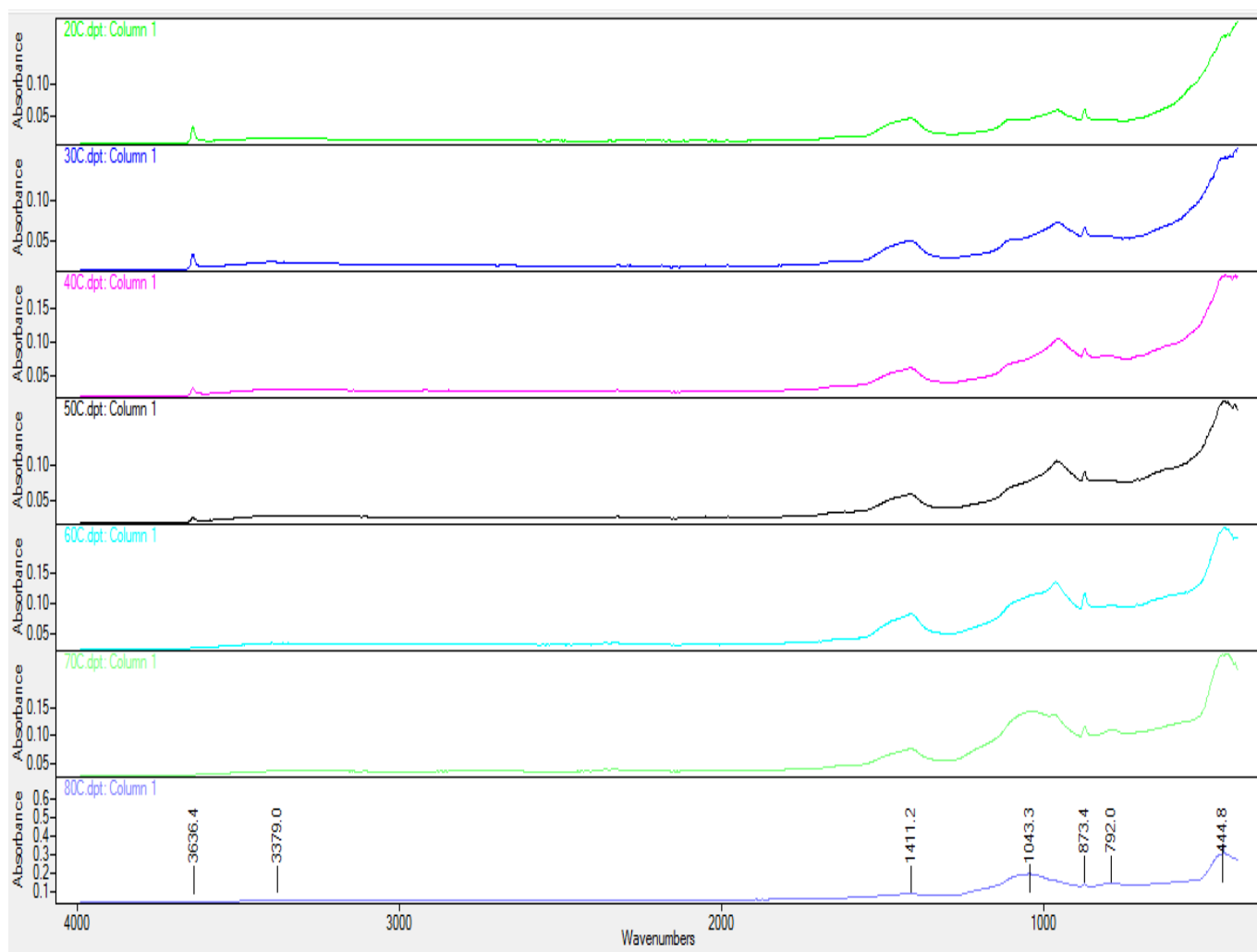


Figura 29. Espectrografía infrarroja de los bloques sílico-calcareos CCA y G. De abajo a arriba (80CCA-20G, 70CCA-30G, 60CCA-40G, 50CCA-50G, 40CCA-60G, 30CCA-70G, 20CCA-80G).

En la región de $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico centrado a aproximadamente $3641\text{--}3628\text{ cm}^{-1}$ y una banda muy ancha centrada a aproximadamente $3385\text{--}3379\text{ cm}^{-1}$ relacionadas con los modos de vibración de alargamiento de OH. El primer pico

se puede asignar al OH libre presente en el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que se produce debido a la hidratación de los silicatos cálcicos. La banda ancha se puede asignar a la vibración de alargamiento de las moléculas de agua presentes en el gel de silicato cálcico hidratado.

La región, entre 1800 y 1200 cm^{-1} , muestra la presencia de una pequeña banda centrada a $1607\text{-}1564\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente y una banda intensa centrada a 1411 cm^{-1} asignadas a los modos de vibración simétricos y asimétricos del $(\text{CO}_3)^{2-}$, que confirma la presencia de carbonatos, siendo ésta más intensa cuanto mayor es el porcentaje de GeoSilex en la muestra.

La región, entre 1200 y 800 cm^{-1} , se observa una banda ancha centrada a $957\text{-}1043\text{ cm}^{-1}$ característica de los modos de estiramiento del Si---O que indica la formación de gel CSH. Se observa que esta banda se desplaza a menores números de onda con la adición de hasta un 60 % de GeoSilex desplazándose desde 1043 cm^{-1} para los bloques 80CCA-20G hasta $954\text{-}955\text{ cm}^{-1}$ para los bloques 40CCA-60G y 30CCA-70G, nuevas incorporaciones de GeoSilex (80 % en peso) da lugar a un desplazamiento hacia mayores números de onda. Además se observa una ligera mayor intensidad en las muestras que incorporan un 50-70 % en peso de GeoSilex. Ambos hechos podrían indicar una mayor cantidad de gel formado en dichos bloques sílico-calcáreos.

La banda centrada a 873 cm^{-1} y la de $805\text{-}792\text{ cm}^{-1}$ se asignan a los picos secundarios de la vibración de flexión de los carbonatos (Allali et al., 2016). La banda centrada a $437\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ podría ser debida a la vibración de estiramiento Si-O y Al-O de los grupos de silicato y aluminato (Singh, 2000).

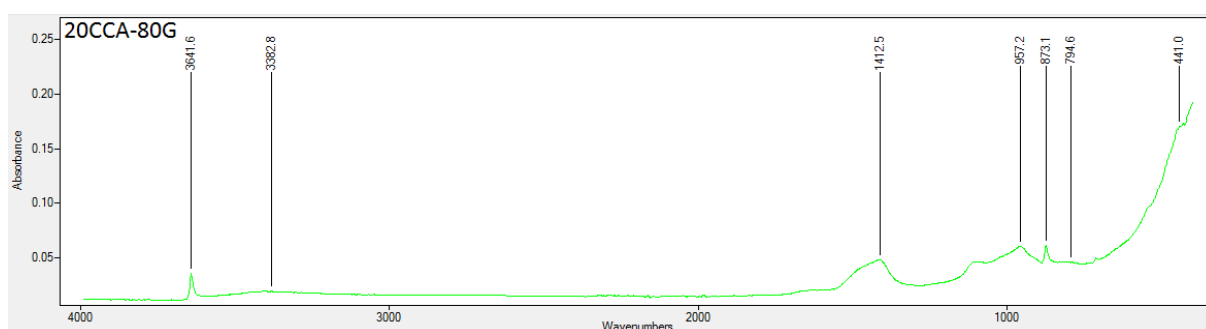


Figura 30. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 20% cenizas de cáscara de arroz y 80% GeoSilex.

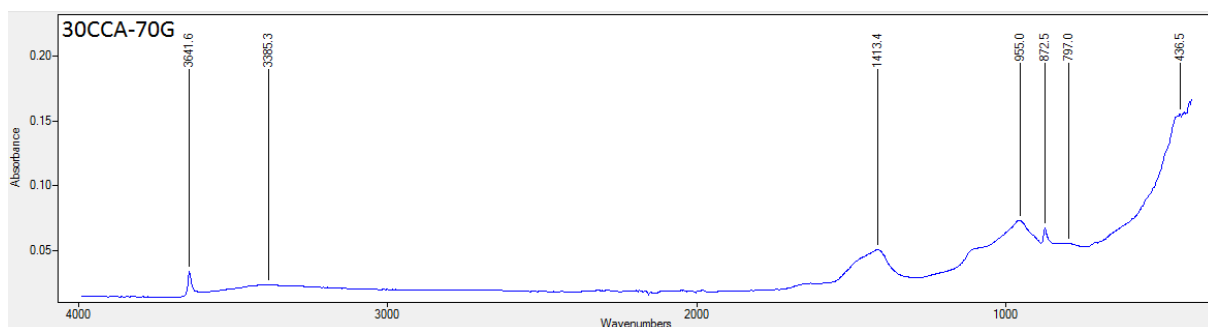


Figura 31. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 30% cenizas de cáscara de arroz y 70% GeoSilex.

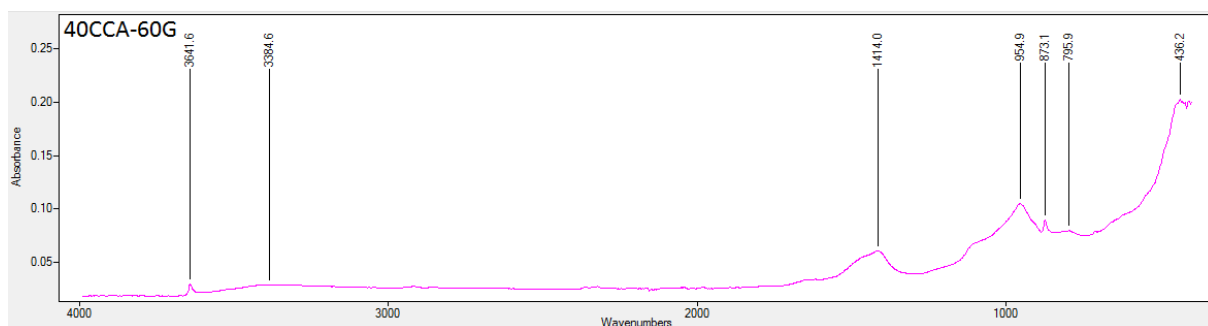


Figura 32. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 40% cenizas de cáscara de arroz y 60% GeoSilex.

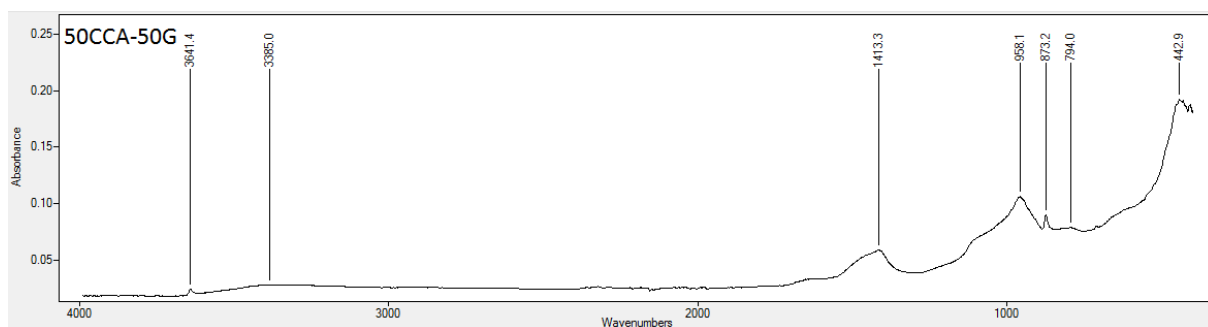


Figura 33. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 50% cenizas de cáscara de arroz y 50% GeoSilex.

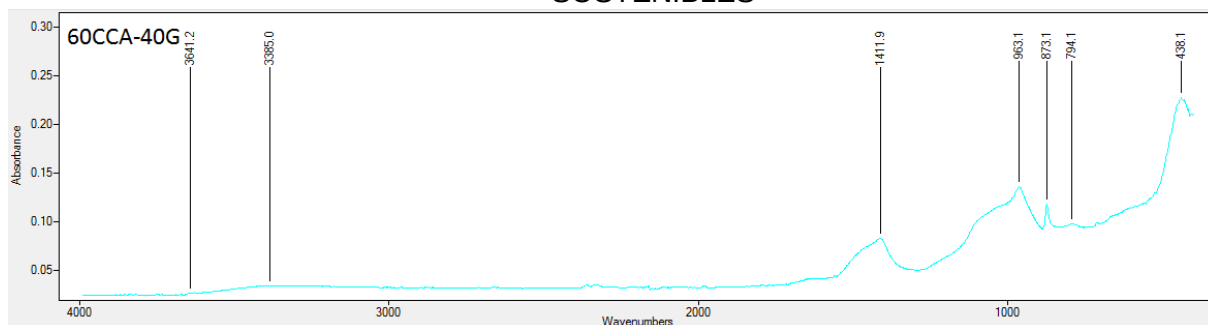


Figura 34. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 60% cenizas de cáscara de arroz y 40% GeoSilex.

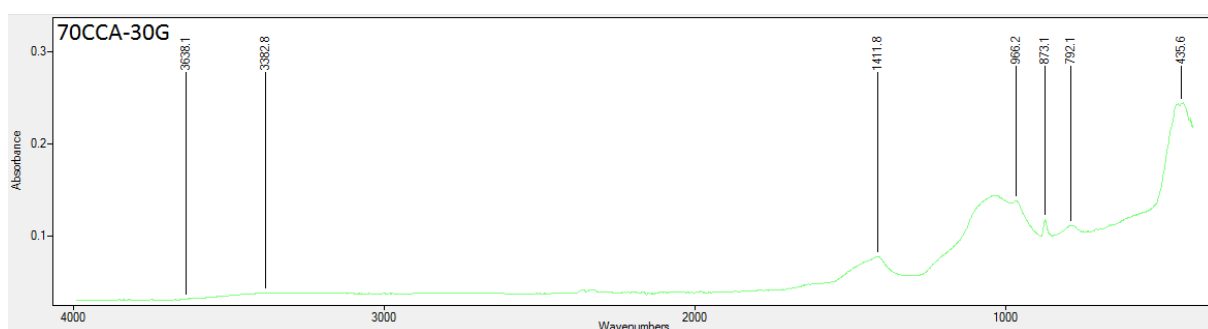


Figura 35. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 70% cenizas de cáscara de arroz y 30% GeoSilex.

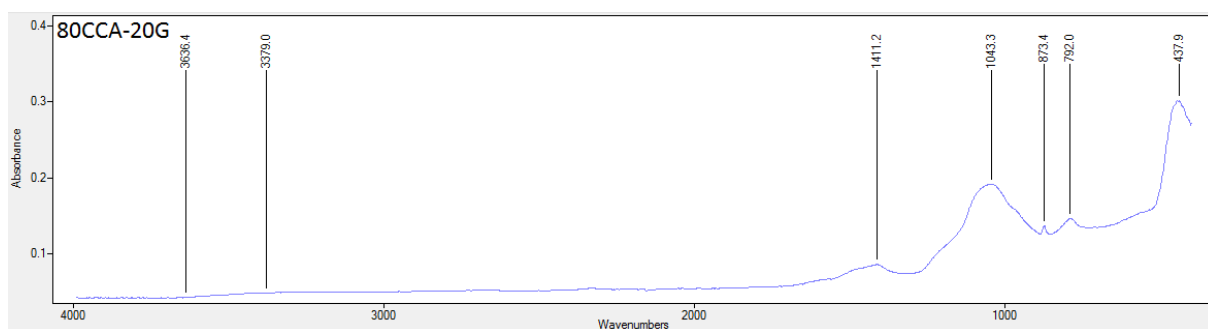


Figura 36. Espectrografía infrarroja de la muestra extraída de los bloques con 80% cenizas de cáscara de arroz y 20% GeoSilex.

3.2.6. Resistencia a la flexión de los bloques sílico-calcáreos CCA-G

La resistencia a la flexión de los bloques sílico-calcáreos en función del contenido en CCA y G se muestra en la Figura 37.

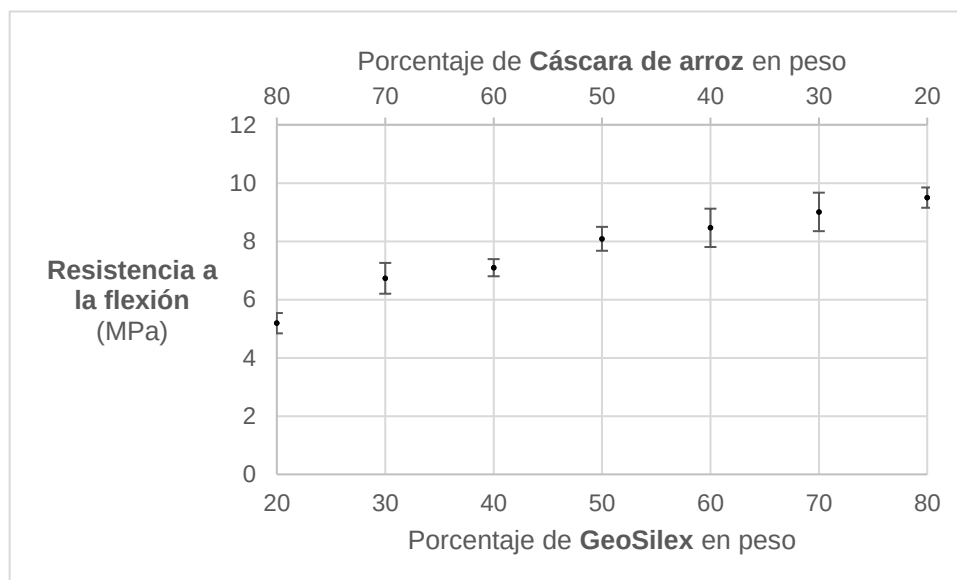


Figura 37. Resistencia a flexión de los bloques sílico-calcáreos CCA-G.

Se puede observar que la resistencia a la flexión aumenta a medida que se incrementa el contenido en el residuo GeoSilex. Así las probetas 80CCA-20G presentan la mínima resistencia a flexión (5,2 MPa), incrementándose esta propiedad a medida que se incorporan cantidades crecientes del residuo GeoSilex, obteniéndose el máximo valor (9,5 MPa) para las probetas 20CCA-80G, lo que indica un incremento del 82,7 %. La disminución en la resistencia a flexión para los bloques con contenidos elevados en cenizas de cáscara de arroz puede ser debida a que a medida que incrementa la cantidad de residuo CCA, la baja densidad aparente de las probetas da lugar a mayor cantidad de poros, aumentando los concentradores de tensiones en la probeta. Al presentar una estructura con más concentradores de tensiones, las propiedades mecánicas disminuyen.

3.2.7. Resistencia a la compresión de los bloques sílico-calcáreos CCA-G

La resistencia a la compresión es la propiedad ingenieril más importante, pues esta propiedad nos indicará si este material es viable como material de construcción

con fines estructurales, o no dispone de la resistencia mecánica a compresión necesaria para este fin.

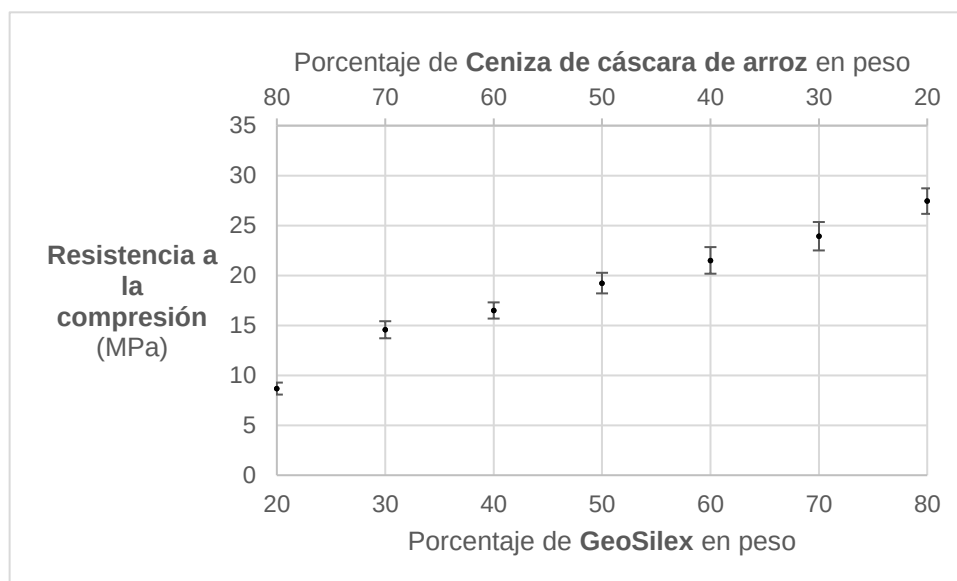


Figura 38. Resistencia a la compresión de los bloques sílico-calcareos CCA-G.

En la Figura 38 se puede observar como la resistencia a la compresión, al igual que la resistencia a la flexión aumenta casi linealmente a medida que se incrementa el porcentaje de GeoSilex en las muestras. El desarrollo de la resistencia mecánica se atribuye a dos factores principales; densificación y productos cementosos de la reacción puzolánica. Los datos de densidad aparente indican que la adición de GeoSilex da lugar a bloques sílico-calcareos más densos. Las reacciones y productos de hidratación que se forman durante la hidratación de la ceniza de cáscara de arroz y GeoSilex con agua fueron silicatos de calcio hidratados (C-S-H). Las cantidades de SiO_2 amorfo o vítreo presente en las cenizas reaccionan con el Ca(OH)_2 del GeoSilex y producen gel C-S-H. Por lo tanto, se puede establecer que el gel C-S-H, es la principal fase responsable del desarrollo de la resistencia mecánica que se produce durante la hidratación de la sílice reactiva de las cenizas y la cal del GeoSilex. Estos productos son bastante similares a los que se forman en la hidratación del cemento Portland. El valor de la resistencia disminuye a medida que aumenta la proporción del residuo cenizas de cáscara de arroz en las mezclas, de acuerdo con la densidad aparente y de espectroscopía FTIR. La resistencia a la compresión aumenta desde 8,7 MPa para los bloques 80CCA-20G hasta 27,4 MPa para los bloques 20CCA-80G.

Los bloques que incorporan un 50-60 % de GeoSilex que presentan una densidad aparente comprendida entre 1,242 y 1,268 g/cm³ presentan valores de resistencia a compresión entre 21,5 y 23,9 MPa. Los bloques con un contenido igual o superior al 50 % de GeoSilex podrían tener la cantidad adecuada de residuo GeoSilex para que la relación CCA/G sea apropiada para reaccionar con los materiales puzolánicos (SiO₂) de las cenizas de cáscara de arroz. Una cantidad menor de GeoSilex, da lugar a una cantidad insuficiente de Ca(OH)₂ que pueda reaccionar con el SiO₂ de las cenizas de cáscara de arroz produciendo una menor cantidad de gel C-S-H que hace que las muestras presenten menor resistencia a compresión, unido a la menor densidad aparente de los bloques sílico-calcáreos.

Según la norma UNE-EN 771-2:2011+A1:2016 sobre especificaciones de piezas para fábrica de albañilería sílico-calcáreas. Las muestras ensayadas atendiendo a su resistencia a la compresión se clasifican según la Tabla 5. Por tanto los bloques 80CCA-20G se clasifican en clase 7,5; los bloques 70CCA-30 en clase 10; los bloques 60CCA-40G en clase 15; los bloques 50CCA-50G; 40CCA-60G y 30CCA-70G en clase 20, clasificándose los bloques 20CCA-80G en clase 25.

Clase de resistencia a compresión	Resistencia a compresión normalizada N/mm ²
5	5,0
7,5	7,5
10	10,0
15	15,0
20	20,0
25	25,0
30	30,0
35	35,0
40	40,0
45	45,0
50	50,0
60	60,0
75	75,0
NOTA Cuando se declara una clase de resistencia, el valor medio de la resistencia a compresión normalizada no debe ser inferior al valor de la clase de resistencia definida en esta tabla.	

Tabla 5. Clasificación de las piezas sílico-calcáreas para fábrica de albañilería en función de la resistencia a compresión.

3.2.8. Conductividad térmica de los bloques sílico-calcareos CCA-G

Las propiedades de conductividad térmica en los materiales de construcción son muy importantes a la hora de conseguir un buen aislamiento térmico de nuestras edificaciones, por el ahorro energético y económico que ello supone. Los bloques con alta porosidad y baja densidad suelen ser más ligeros y mejores aislantes térmicos.

En la Figura 39 se muestran los valores de conductividad térmica de los bloques sílico-calcareos ensayados, en función del porcentaje de materias primas que contienen, cenizas de cáscara de arroz y Geosilex. Se puede observar que a medida que se incorporan cantidades crecientes de Geosilex se produce un aumento en la conductividad térmica, de acuerdo con los datos de densidad aparente, presentando una menor capacidad de aislamiento térmico.

Los valores de conductividad térmica de los bloques sílico-calcareos ensayados obtenidos oscilan entre un valor mínimo de 0,180 W/mK para los bloques 80CCA-20G hasta el valor máximo de 0,379 W/mK para los bloques 20CCA-80G. Siendo este último por lo tanto el que mejores propiedades aislantes presenta. Los bloques sílico-calcareos con un 50 y 60 % de GeoSilex presentan valores de conductividad térmica intermedios 0,282 y 0,311 W/mK.

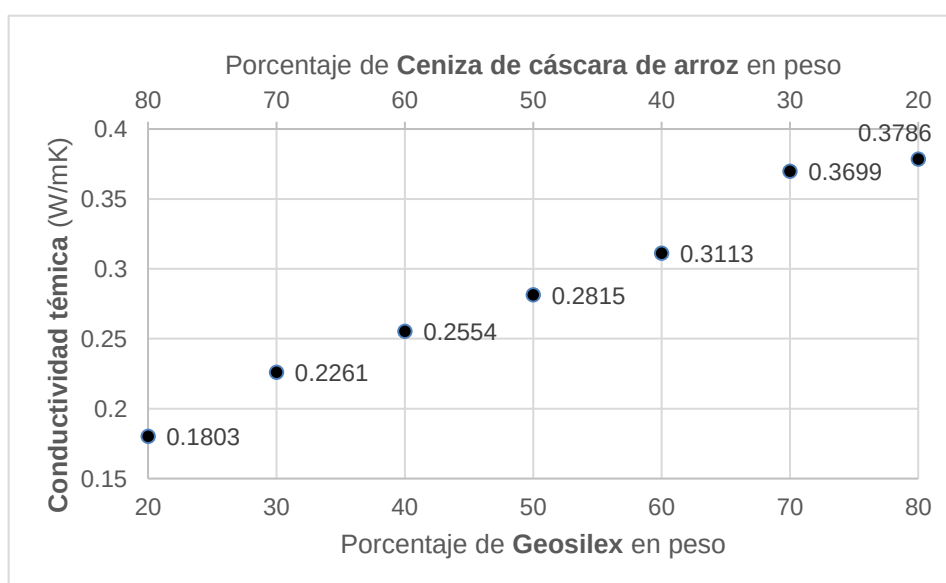


Figura 39. Conductividad térmica de los bloques sílico-calcareos CCA-G.

4. CONCLUSIONES.

La mayor parte de las cenizas de cáscara de arroz acaban en el vertedero como cualquier otro residuo, su reutilización debido a su carácter puzolánico, junto con otro residuo con elevado contenido en cal, como es el GeoSilex, para fabricar bloques sílico-calcareos, supondría un ahorro económico, energético y de materias primas, además de minimizar el impacto medioambiental en la fabricación de materiales de construcción.

En cuanto a las muestras estudiadas se puede concluir que las que tienen un porcentaje superior al 70 % en cenizas de cáscara de arroz a pesar de presentar muy baja densidad aparente y conductividad térmica, no son viables, pues se agrietan durante el proceso de fraguado, debido posiblemente a las reacciones de expansión.

En cuanto a los datos de densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua indican que la densidad aparente aumenta con la incorporación de cantidades crecientes de GeoSilex, la porosidad aparente y la absorción de agua sufren la misma tendencia, presentando las probetas que incorporan entre un 30 y un 70 % de GeoSilex valores inferiores de ambas propiedades y similares. De acuerdo con los datos de absorción de agua todos los bloques no podrían emplearse para aplicaciones que estén a la intemperie, ya que, todos presentan un porcentaje de absorción de agua superior al 22%. Por tanto, su uso preferente es en interiores o cubiertas con algún recubrimiento protector.

En cuanto a las propiedades mecánicas, resistencia flexión y compresión siguen la misma tendencia, incrementando ambas propiedades mecánicas a medida que se incorporan cantidades mayores de GeoSilex. Las muestras con cantidades superiores iguales o superiores al 50 % de GeoSilex presentan valores de resistencia a flexión superiores a 8 MPa y de resistencia a compresión próximos a 20 MPa. Los valores óptimos se obtienen para las muestras que contienen un 80% de GeoSilex y un 20% de cenizas de cáscara de arroz, que presentan una resistencia a la compresión de 27 MPa y una resistencia a la flexión de 9,5 MPa.

Los valores de conductividad térmica indican que la capacidad de aislamiento de los bloques sílico-calcáreos disminuye a medida que se incorporan cantidades crecientes de GeoSilex, de acuerdo con los datos de densidad aparente. Los bloques sílico-calcáreos con un contenido en GeoSilex comprendido entre un 50 y un 60 % presentan valores adecuados de conductividad térmica 0,28 y 0,31 W/mK, presentando una adecuada capacidad de aislamiento térmico.

A la luz de los resultados obtenidos podemos concluir que es viable la utilización de ceniza de cáscara de arroz y GeoSilex, como materias primas para la fabricación de bloques sílico-calcáreos sostenibles, siendo los bloques con un 50-60 % de GeoSilex y un 50-40 % de cenizas de cáscara de arroz, los que presentan un mejor balance de las propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Por tanto, desde un punto de vista económico (menor precio del residuo CCA con respecto al precio del residuo GeoSilex) y debido a las propiedades físicas, mecánicas y térmicas, los bloques sílico-calcáreos 50CCA-50G presentan un buen balance en la cantidad de ambos residuos, teniendo el residuo Geosilex la cantidad apropiada de Ca(OH)_2 para reaccionar con los materiales puzolánicos (SiO_2) de las CCA y obtener silicatos de calcio hidratados (CSH). Estos bloques presentan una densidad aparente de $1,242 \text{ g/cm}^3$, una absorción de agua del 23,4 %, una resistencia a compresión de 19,2 MPa y una conductividad térmica de 0,28 W/mK.

Bibliografía

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

Allali, F., Joussein, E., IdrissiKandri, N., and Rossignol, S.. *The influence of calcium content on the mixture of sodium silicate with different additives: Na₂CO₃, NaOH and AlO(OH)*. Construction and Building Materials, 121 (2016) 588–598.

Andra-Arcosa C., Pinto-Macías, D. Páeza -Rodríguez J.E. *La cascarilla de arroz como fuente de SiO₂*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, 41 (2007) 7-20.

Anhad Singh. G., Rafat. S. *Durability properties of self-compacting concrete incorporating metakaolin and rice husk ash*. Construction and Building Materials, 176 (2018) 323-332.

ASTM C67-07a:2003. *Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

Blessen Skariah T. *Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82 (2018) 3913-3923.

Carrasco-Hurtado.B, Corpas-Iglesias. F.A, Cruz-Perez. N, Terrados-Cepeda. J, Perez-Villarejo. L, *Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with thermal insulating properties*, Construction and Building Materials 52 (2014) 155–165.

Cebrian, J. L., Pisonero, F. *Determinación de la superficie específica por el método Blaine en cenizas volantes y cementos puzolánicos*, Materiales de construcción 142 (21) (1971) 81-91.

Cuenca. J, Rodríguez. J, Martín-Morales. M, Sánchez-Roldán. Z, Zamorano. M, *Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete*, Constr. Build. Mater. 40 (2013) 702–709.

EN 772-16, 2011 *Methods of test for masonry units -Part 16: Determination of dimensions* (2011).

Estepa Esquinas, M. C., *Valorización de cenizas volantes de la combustión de orujillo lavadas en la fabricación de bloques de cemento. Hacia una construcción sostenible*. Universidad de Jaén. Escuela Politécnica Superior de Jaén. Trabajo Fin de Grado. 2017.

Filipponi, P. , Poletti, A., Pomi,R., Sirini, P. *Physical and mechanical properties of cement-based products containing incineration bottom ash*, Waste Management, 23 (2003) 145–156.

Fuentes Sánchez, M. J. *Fabricación de bloques sílico-calcáreos empleados como materiales de construcción*. Universidad de Jaén. Escuela Politécnica Superior de Jaén. Trabajo Fin de Grado. (2017).

He. J, Jie. Y, Zhang. J, Yu, Zhang. G, *Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites*, Cem. Concr. Compos., 37 (2013) 108–118.

Horpibulsuk. S, Munsrakek. V, Udomchai. A, Chinkulkijniwat. A, Arulrajah. A, *Strength of sustainable non-bearing masonry units manufactured from calcium carbide residue and fly ash*, Construction and Building Materials, 71 (2014) 210–215.

Horpibulsuk. S, Phetchuay. C, Chinkulkijniwat. A. *Soil stabilization by calcium carbide residue and fly ash*, J Mater Civ Eng ASCE, 24 (2) (2012) 184–193.

ISO 8302:1991 *Thermal insulation -- Determination of steady-state thermal resistance and related properties -- Guarded hot plate apparatus*.

RL-88 . (2004). *Pliego general de condiciones para la recepción de los cerámicos en las obras de construcción*.

Sánchez Martínez, J. *Bloques sílico-calcáreos sostenibles obtenidos a partir de residuos*. Universidad de Jaén. Escuela Politécnica Superior de Jaén. Trabajo Fin de Grado. (2017).

Sandalio Pérez, J. A. *Valorización del residuo generado en centrales térmicas como materia prima de materiales cerámicos sostenibles*. Universidad de Jaén. Escuela Politécnica Superior de Jaén. Trabajo Fin de Grado. (2017).

Singh N.B, *Hydration of bagasse-ash blended Portland cement*, Cement & Concrete Research, 30 (9) (2000) 1485-1488.

Sung-Hoon. K., Sung-Gul. H., Juhyuk. M. *The use of rice husk ash as reactive filler in ultra-high performance concrete*. Cement and Concrete Research, 115 (2019) 389-400.

Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. V, and Skryshevsky, V. a. *Handbook of Infrared Spectroscopy. Corrosion* (Vol. 126). (2003).

UNE-EN 1239-2: 2009. *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 2: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia* (2009).

UNE-EN 771-2:2011+A1:2016: *Specification for masonry units - Part 2: Calcium silicate masonry units*.

UNE-EN 772-1:2011 +A1:2016 : *Methods of test for masonry units - Part 1: Determination of compressive strength*.

UNE-EN 772-11 : *Methods of test for masonry units - Part 11: Determination of water absorption of aggregate concrete, autoclaved aerated concrete, manufactured stone and natural stone masonry units due to capillary action and the initial rate of water absorption of clay masonry units* (2011).

UNE-EN 772-21: *Methods of test for masonry units -Part 21: Determination of water absorption of clay and calcium silicate masonry units by cold water absorption* (2001).

Vichan.S , Rachan. R, Horpibulsuk. S, *Strength and microstructure development in Bangkok clay stabilized with calcium carbide residue and biomass ash*, Science Asia 39 (2013) 186–93.

Zafar. S, *Rice Straw as Bionery Resource*. Bio Energy Consult, 26, march 2015, (<http://www.bioenergyconsult.com/tag/rice-straw>).