



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Nombre del Centro*

Trabajo Fin de Grado

**ESTUDIO DE LA  
APLICABILIDAD DE CENIZAS  
VOLANTES DE COMBUSTIÓN  
DE ORUJILLO Y DE GEOSILEX  
EN MATERIALES DE  
CONSTRUCCIÓN  
SOSTENIBLES**

**Alumno: Jose Luis Sánchez Jiménez**

Tutoras: Prof. D.<sup>a</sup> Dolores Eliche Quesada

Prof. D.<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Dolores la Rubia García

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

**Septiembre, 2018**



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

Dña DOLORES ELICHE QUESADA y Dña MARÍA DOLORES LA RUBIA GARCÍA,  
tutoras del Trabajo Fin de Grado titulado: **Estudio de la aplicabilidad de cenizas  
volantes de combustión de orujillo y de geosilex en materiales de construcción  
sostenibles**, que presenta JOSE LUIS SÁNCHEZ JIMÉNEZ, autoriza su presentación  
para defensa y evaluación en la Escuela Politécnica Superior de Jaén.

Jaén, Septiembre de 2018

El alumno:

JOSE LUIS SÁNCHEZ  
JIMÉNEZ

Las tutoras:

DOLORES ELICHE  
QUESADA

MARIA DOLORES  
LA RUBIA GARCÍA

**ÍNDICE**

|       |                                                          |    |
|-------|----------------------------------------------------------|----|
| 0.    | RESUMEN Y ABSTRACT .....                                 | 7  |
| 0.1.  | RESUMEN .....                                            | 7  |
| 0.2.  | ABSTRACT .....                                           | 8  |
| 1.    | INTRODUCCIÓN .....                                       | 9  |
| 1.1.  | Antecedentes y justificación .....                       | 9  |
| 1.2.  | Cemento Portland .....                                   | 11 |
| 1.2.1 | Silicato tricálcico o alita ( $C_3S$ ) .....             | 15 |
| 1.2.2 | Silicato bicálcico o belita ( $C_2S$ ) .....             | 16 |
| 1.2.3 | Aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) .....                    | 16 |
| 1.2.4 | Ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) .....            | 17 |
| 1.2.5 | Hidratación del cemento Portland .....                   | 17 |
| 1.3   | Arena .....                                              | 20 |
| 1.4   | Agua para morteros .....                                 | 21 |
| 1.5   | Cenizas volantes de orujillo .....                       | 21 |
| 1.5.1 | Introducción y antecedentes .....                        | 21 |
| 1.5.2 | Biomasa .....                                            | 22 |
| 1.5.3 | Residuos procedentes de la combustión de biomasa .....   | 23 |
| 1.5.4 | Cenizas volantes de orujillo .....                       | 24 |
| 1.6   | Geosilex .....                                           | 26 |
| 1.7   | Impacto ambiental para una construcción sostenible ..... | 27 |
| 2.    | OBJETIVOS .....                                          | 28 |
| 3.    | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....                         | 29 |
| 3.1   | Materias primas .....                                    | 29 |
| 3.1.1 | Cemento Portland CEM II .....                            | 29 |
| 3.1.2 | Cenizas volantes de orujillo .....                       | 29 |
| 3.1.3 | Geosilex .....                                           | 29 |
| 3.1.4 | Arena .....                                              | 29 |
| 3.2   | Caracterización de las materias primas .....             | 30 |
| 3.2.1 | pH, densidad relativa y superficie específica .....      | 30 |
| 3.2.2 | Fluorescencia de rayos X (FRX) .....                     | 31 |
| 3.2.3 | Difracción de rayos X (DRX) .....                        | 32 |
| 3.2.4 | Tamaño de partícula .....                                | 33 |
| 3.3   | Elaboración y caracterización de las pastas .....        | 33 |
| 3.3.1 | Procedimiento experimental .....                         | 34 |

|            |                                                                      |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2      | <i>Espectroscopia infrarroja (FTIR)</i>                              | 35        |
| <b>3.4</b> | <b>Elaboración de probetas de mortero</b>                            | <b>35</b> |
| 3.4.1      | <i>Composición de las probetas de mortero</i>                        | 36        |
| 3.4.2      | <i>Elaboración de las probetas de mortero</i>                        | 37        |
| <b>3.5</b> | <b>Caracterización física de los morteros</b>                        | <b>38</b> |
| 3.5.1      | <i>Dimensionado de las probetas</i>                                  | 38        |
| 3.5.2      | <i>Análisis de la densidad aparente en seco</i>                      | 39        |
| 3.5.3      | <i>Análisis del coeficiente de absorción de agua por capilaridad</i> | 40        |
| <b>3.6</b> | <b>Caracterización mecánica de los morteros</b>                      | <b>41</b> |
| 3.6.1      | <i>Ensayo de resistencia a flexión</i>                               | 41        |
| 3.6.2      | <i>Ensayo de resistencia a compresión</i>                            | 42        |
| <b>4</b>   | <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>                                        | <b>43</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Caracterización de las materias primas</b>                        | <b>43</b> |
| 4.1.1      | <i>pH, densidad relativa y superficie específica</i>                 | 43        |
| 4.1.2      | <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i>                                | 44        |
| 4.1.3      | <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>                                   | 45        |
| 4.1.4      | <i>Distribución de tamaño de partícula</i>                           | 47        |
| <b>4.2</b> | <b>Caracterización de las pastas</b>                                 | <b>48</b> |
| 4.2.1      | <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>                                   | 48        |
| 4.2.2      | <i>Análisis por espectroscopía IR (FTIR)</i>                         | 53        |
| <b>4.3</b> | <b>Caracterización física y mecánica de los morteros</b>             | <b>60</b> |
| 4.3.1      | <i>Resumen de resultados</i>                                         | 60        |
| 4.3.2      | <i>Densidad aparente en seco</i>                                     | 60        |
| 4.3.3      | <i>Coeficiente de absorción de agua por capilaridad</i>              | 63        |
| 4.3.4      | <i>Resistencia a flexión</i>                                         | 66        |
| 4.3.5      | <i>Resistencia a compresión</i>                                      | 68        |
| <b>5</b>   | <b>EVALUACIÓN ECONÓMICA</b>                                          | <b>72</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Precio unitario de las materias primas</b>                        | <b>72</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Precio unitario de los morteros ya conformados</b>                | <b>73</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSIONES</b>                                                  | <b>74</b> |
|            | <b>Bibliografía</b>                                                  | <b>77</b> |

## Índice de Figuras

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| Figura 1.1. - Cenizas volantes de orujillo | 10 |
| Figura 1.2. - Geosilex                     | 10 |

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.3.- Proceso de fabricación del cemento. ....                                                                    | 13 |
| Figura 1.4.- Desarrollo de resistencia a la compresión, en función del tiempo, de los componentes del clínker.....       | 15 |
| Figura 1.5.- Representación esquemática de los cambios que tienen lugar en el sistema $C_3S$ –agua. ....                 | 19 |
| Figura 1.6. – Arena normalizada .....                                                                                    | 20 |
| Figura 1.7. – Distribución provincial del potencial de biomasa .....                                                     | 22 |
| Figura 3.1. - Cemento Portland .....                                                                                     | 29 |
| Figura 3.2. – Cenizas volantes de orujillo.....                                                                          | 29 |
| Figura 3.3. - Geosilex .....                                                                                             | 29 |
| Figura 3.4. – Difracción de rayos X .....                                                                                | 32 |
| Figura 3.5 – Conservación de muestras.....                                                                               | 34 |
| Figura 3.6. - Molde para moteros .....                                                                                   | 38 |
| Figura 3.7. - Probetas en recipiente de curado.....                                                                      | 38 |
| Figura 3.8. – Puntos de medición de las probetas.....                                                                    | 39 |
| Figura 3.9. – Ensayo de Absorción.....                                                                                   | 41 |
| Figura 3.10. – Ensayo de flexión y distancia entre apoyos.....                                                           | 42 |
| Figura 3.11. – Ensayo de compresión .....                                                                                | 43 |
| Figura 4.1. – Patrón de difracción del cemento Portland.....                                                             | 46 |
| Figura 4.2. - Caracterización mineralógica de las cenizas volantes de orujillo .....                                     | 46 |
| Figura 4.3. - DRX del residuo geosilex .....                                                                             | 47 |
| Figura 4.4. – Distribución del tamaño de partícula de las cenizas volantes de orujillo, Geosilex y cemento Portland..... | 48 |
| Figura 4.5. - Difracción de rayos-X de las muestras xCP- y R1 tras 28 días de curado. ....                               | 50 |
| Figura 4.6. - Difracción de rayos-X de las muestras xCP- y R2 tras 28 días de curado. ....                               | 51 |
| Figura 4.7. - Difracción de rayos-X de la pasta 100 CP tras 7, 28 y 90 días de curado. ....                              | 52 |
| Figura 4.8. - DRX de la pasta 60CP - 40 R1 tras 7, 28 y 90 días de curado .....                                          | 52 |
| Figura 4.9. - DRX de la pasta 60CP-40R2 tras 7, 28 y 90 días de curado .....                                             | 52 |
| Figura 4.10. DRX de las pastas 60-40 R1 y 60-40R2 tras 28 días de curado. ....                                           | 53 |
| Figura 4.11. - Espectroscopia infrarroja de la pasta CP100 tras 7, 28 y 90 días de curado .....                          | 55 |
| Figura 4.12. - Espectroscopia infrarroja de la pasta 60CP-40R1 tras 7, 28 y 90 días de curado.....                       | 56 |
| Figura 4.13. - Espectroscopia infrarroja de la pasta 60CP-40R2 tras 7, 28 y 90 días de curado.....                       | 56 |
| Figura 4.14. - Espectroscopía infrarroja de la pastas xCP-yR1 tras 28 días de curado .....                               | 58 |
| Figura 4.15. - Espectroscopia infrarroja de la pastas xCP-yR2 tras 28 días de curado .....                               | 59 |

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.16. Espectroscopia infrarroja de la pastas 60CP-40R1 y 60CP-40R2 tras 28 días de curado..... | 59 |
| Figura 4.17. - densidad aparente de los morteros curados en agua durante 7 días.                      | 62 |
| Figura 4.18. - densidad aparente de los morteros curados en agua durante 28 días                      | 62 |
| Figura 4.19. – Absorción de agua por capilaridad de los morteros de 7 días .....                      | 64 |
| Figura 4.20. – Absorción de agua por capilaridad de los morteros de 28 días .....                     | 64 |
| Figura 4.21. – Absorción de agua por capilaridad de los morteros de 7 y 28 días ...                   | 65 |
| Figura 4.22. – Resistencia a flexión de los morteros de 7 días .....                                  | 67 |
| Figura 4.23. – Resistencia a flexión de los morteros de 28 días .....                                 | 67 |
| Figura 4.24. – Resistencia a flexión de los morteros de 7 y 28 días.....                              | 68 |
| Figura 4.25. – Resistencia a compresión de los morteros de 7 días .....                               | 70 |
| Figura 4.26. – Resistencia a compresión de los morteros de 28 días .....                              | 71 |
| Figura 4.27. – Resistencia a compresión de los morteros de 7 y 28 días .....                          | 71 |

## Índice de Tablas

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1.- Composición química típica de varios tipos de cementos Portland. ....                                              | 14 |
| Tabla 1.2. - Composición de fases de los cementos Portland de la Tabla.4.1. ....                                               | 14 |
| Tabla 1.3. - Compuestos del clínker .....                                                                                      | 15 |
| Tabla 1.5 – Análisis químico de las cenizas volantes de incineración de diferentes tipos de biomasa .....                      | 25 |
| Tabla 1.4 - Rango de la distribución granulométrica según DIN EN 196-1 .....                                                   | 30 |
| Tabla 3.1. - Porcentajes de los componentes de las mezclas en la elaboración de las pastas.....                                | 34 |
| Tabla 3.2. – Composición de los morteros .....                                                                                 | 37 |
| Tabla 4.1. – Valores de pH, Superficie específica y densidad relativa de las materias primas.....                              | 44 |
| Tabla 4.2. Composición química del CP y de los residuos cenizas volantes de orujillo y geosilex.....                           | 45 |
| Tabla 4.3. – Distribución del tamaño de partícula de las cenizas volantes de orujillo, el Geosilex y el cemento Portland ..... | 48 |
| Tabla 4.3. – Resultados medios obtenidos en laboratorio.....                                                                   | 60 |
| Tabla 4.4. - Categoría según coeficiente de absorción de agua por capilaridad. ....                                            | 65 |
| Tabla 4.5. – Distribución del tamaño de partícula.....                                                                         | 70 |
| Tabla 4.6. – Clasificación de los morteros respecto a su resistencia a la compresión .....                                     | 72 |
| Tabla 5.1. – Coste de las materias primas .....                                                                                | 72 |
| Tabla 5.2. – Comparativa del coste de los morteros .....                                                                       | 73 |

## 0. RESUMEN Y ABSTRACT

### 0.1. RESUMEN

La producción de cemento Portland se realiza a altas temperaturas, por lo que se requiere un alto consumo energético, de combustibles fósiles y de recursos naturales, afectando así a la sostenibilidad ambiental. Este proceso se considera muy contaminante por la elevada emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Esta situación provoca la búsqueda de nuevos materiales para sustituir el cemento, por lo que el empleo de residuos industriales es una opción económica beneficiosa para la sostenibilidad del medio ambiente.

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado (TFG) es estudiar la aplicabilidad de las cenizas volantes de orujillo (CV), provenientes de la combustión del orujillo producidas en la planta de biomasa La Loma (Villanueva del Arzobispo, Jaén), y Geosilex (GX) como sustitutos parciales del cemento Portland (CP) en la fabricación de morteros de cemento. Con este estudio se pretende conseguir dos objetivos, otorgarle un nuevo uso potencial a las cenizas, como materia primas de morteros de cemento y contribuir así a la disminución de los gases de efecto invernadero al reducir el uso del cemento Portland.

Tras un proceso de caracterización física, química y mineralógica de las materias primas (cemento Portland, cenizas volantes de orujillo y Geosilex) se ha evaluado el efecto de la adición de diferentes proporciones de residuos (20-60 % en peso) en función de la relación cenizas volantes de orujillo/Geosilex (1:1, misma cantidad de ceniza y Geosilex y 2:1, doble cantidad de cenizas que de Geosilex) y del tiempo de curado (7 y 28 días). Los morteros sostenibles obtenidos han sido ensayados de acuerdo con las distintas normas nacionales e internacionales para obtener sus propiedades físicas como densidad aparente y absorción de agua por capilaridad y sus propiedades mecánicas como resistencia a flexión y compresión. Asimismo, se ha analizado su composición mineralógica mediante difracción de rayos-X y espectroscopía infrarroja.

Los resultados indican que la sustitución de cantidades crecientes de residuos cenizas volantes de orujillo (CV) y Geosilex (GX) para las relaciones CV/GX=1:1 y CV/GX=2:1 por cemento Portland produce un descenso en la densidad aparente, a

resistencia a compresión y a flexión, aumentando la absorción de agua por capilaridad. Las propiedades físicas y mecánicas se ven mucho más mermadas para la relación CV/GX=2:1. No obstante, los morteros que incorporan el 20 % y el 40 % de residuos para una relación CV/GX=1:1 presentan propiedades físicas y mecánicas adecuadas consiguiendo con su fabricación importantes beneficios ambientales.

## 0.2. ABSTRACT

The Portland concrete production is carried out at high temperatures, therefore it requires a high energy consumption, fossil fuels and natural resources, thus affecting environmental sustainability. This process is considered very polluting due to the high emission of CO<sub>2</sub> into the atmosphere. This situation leads to the search for new siliceous materials to replace cement, so the use of industrial waste is a beneficial option for environmental and economic sustainability.

The main objective of this study is to analyze the use of fly ash (CV), from combustion of olive pomace produced at the biomass plant of La Loma (Villanueva del Arzobispo, Jaén), and Geosilex (GX) as partial substitutes of Portland concrete (CP) in the manufacture of concrete blocks. This study aims to achieve two objectives: to give a new potential use to the ashes, as raw material of cement blocks and thus contribute to reduce greenhouse gases by reducing the content of Portland concrete.

After the physical, chemical and mineralogical characterization of the raw materials (Portland concrete, olive pomace washed flying ashes and Geosilex) the effect of the addition of different proportions of wastes (20-60% wt) the ratio of washed olive pomace flying ashes / Geosilex (1:1, same amount of ash and Geosilex and 2:1, double amount of ashes as of Geosilex) and the curing time (7 and 28 days), on the final properties was evaluated. The blocks obtained have been tested in accordance with the different national and international standards to obtain physical properties as bulk density and water absorption by capillarity and mechanical properties such as resistance to bending and compression. Likewise, its mineralogical composition has been analyzed by the techniques X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

The results indicate that the substitution of increasing quantities of olive pomace fly ash (CV) and Geosilex (GX) for the CV / GX = 1: 1 and CV / GX = 2: 1 by Portland cement results in a decrease in bulk density , compressive and flexion strength,



increasing water absorption by capillarity. The physical and mechanical properties are much more depleted for the CV / GX ratio = 2: 1. However, the mortars that incorporate 20% and 40% of residues for a CV / GX = 1: 1 ratio have adequate physical and mechanical properties, achieving important environmental benefits with their manufacture.

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. Antecedentes y justificación**

La industria del cemento debe reducir considerablemente su impacto ambiental. Durante los últimos años, se han estado realizando avances tecnológicos y mejoras para preservar el medio ambiente. Investigadores de todo el mundo trabajan en nuevos materiales con propiedades similares a las del cemento convencional pero con un impacto ambiental más bajo.

Toda construcción, por pequeña que esta sea, genera un impacto ambiental debido a la alteración de un estado que se encontraba en equilibrio. La industria de la construcción consume la mayoría de las materias primas extraídas de la litosfera, además, genera una gran cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub>; por lo que desde hace varios años está en desarrollo una conciencia universal orientada a reducir, reutilizar y reciclar; para mitigar los efectos de la construcción en general.

El 5% de toda la producción mundial de CO<sub>2</sub> se procede de la fabricación del cemento, y éste es un porcentaje que en años posteriores no solo se mantendrá sino que aumentará conforme se activen las economías emergentes. Cada tonelada de cemento producida por el sistema convencional genera una tonelada de CO<sub>2</sub>; si en vez de cemento convencional, se producen cementos especiales, se puede llegar a reducir la cifra de emisiones de CO<sub>2</sub> producida. (Velasco, 2009)

La utilización de materiales reciclados en la construcción viene desarrollándose desde 1920 aproximadamente y se plantea la necesidad de definir productos que conlleven a una construcción sostenible; para obtener una estructura más económica y ecológica, que presente las mismas o incluso mejores condiciones que la materia actualmente utilizada. La identificación de un material considerado por muchos como residuo que se pueda implementar a la mezcla actual del hormigón sin afectarle, sino

que mantiene o mejora sus propiedades mecánicas; disminuiría el impacto ambiental de cualquier tipo de construcción, debido a la disminución de energía utilizada, así también como a la protección y optimización de los recursos naturales.

La notable cantidad de residuos y subproductos industriales que se generan actualmente suponen un reto para las sociedades modernas y promueve el uso de materiales que minimicen el impacto ambiental, económico y tecnológico dotando a la construcción de un mayor grado de sostenibilidad. Uno de los subproductos industriales son las cenizas volantes, de las cuales se aprovecha un 20% aproximadamente, mientras que el resto se almacena en vertederos sin ser empleado (Criado et al., 2006).

Una posible vía de utilización de estas cenizas es su integración en el ámbito de la construcción, el cual es el consumidor mayoritario de los subproductos puzolánicos.

Por tanto, este Trabajo Final de Grado (TFG) está dirigido al estudio de los posibles efectos beneficiosos de la adición de dos materiales alternativos para la sustitución del cemento Portland (CP) en la fabricación de morteros.

- I. Las cenizas volantes de orujillo (CV) son los residuos sólidos que se obtienen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas.

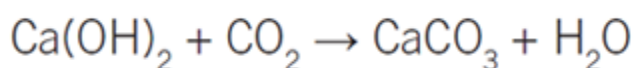


Figura 1.1. - Cenizas volantes de orujillo

- II. El GeoSilex® (G) se fabrica a partir de los residuos industriales producidos en la fabricación de acetileno, optimizados y purificados. Tiene una gran capacidad de captación del CO<sub>2</sub> del ambiente al ser el hidróxido de calcio inestable optimizado su componente básico en condiciones de captar el CO<sub>2</sub> que necesita para su transformación en carbonato de calcio.



Figura 1.2. - Geosilex



Por lo tanto, para la realización de este TFG se procede a la utilización de GeoSilex® y cenizas volantes de orujillo como sustitutos del cemento en diferentes proporciones de residuos (20, 40 y 60 % en peso) en función de la relación cenizas

volantes de orujillo/Geosilex (1:1, misma cantidad de ceniza y Geosilex y 2:1, doble cantidad de cenizas que de Geosilex) y del tiempo de curado (7 y 28 días).

## **1.2. Cemento Portland**

Los cementos son aquellas sustancias adhesivas, naturales o artificiales, con las cuales se pueden conformar masas plásticas que tienen la capacidad de unir fragmentos de materiales sólidos con una determinada distribución granulométrica. A esto se le denomina con el nombre de agregado y forma un conjunto totalmente compacto.

La definición previa incluye o engloba un gran número de sustancias diferentes entre sí, que tienen pocas características en común salvo su adhesividad. De esta forma se obtienen cementos inorgánicos y orgánicos. La importancia científica y técnica de los diferentes tipos de cemento es diversa, lo que da lugar a una limitación de la definición de cemento hacia un conjunto de sustancias adhesivas, que son las denominadas masas plásticas para realizar la adhesión entre rocas clasificadas (arena, gravilla y grava), ladrillos, etc., que es, en la práctica, la que se usa en la construcción de edificios e ingeniería civil (Fernández, 2010).

Los cementos pertenecientes a esta clase también tienen en común cierto grado de relación química, ya que están formados por la unión de compuestos de cal como constituyentes principales. El término “cementos”, en el sentido más restrictivo, debería ser el equivalente al término “cementos calcáreos”, aunque también pueden incluirse ciertos compuestos de magnesio.

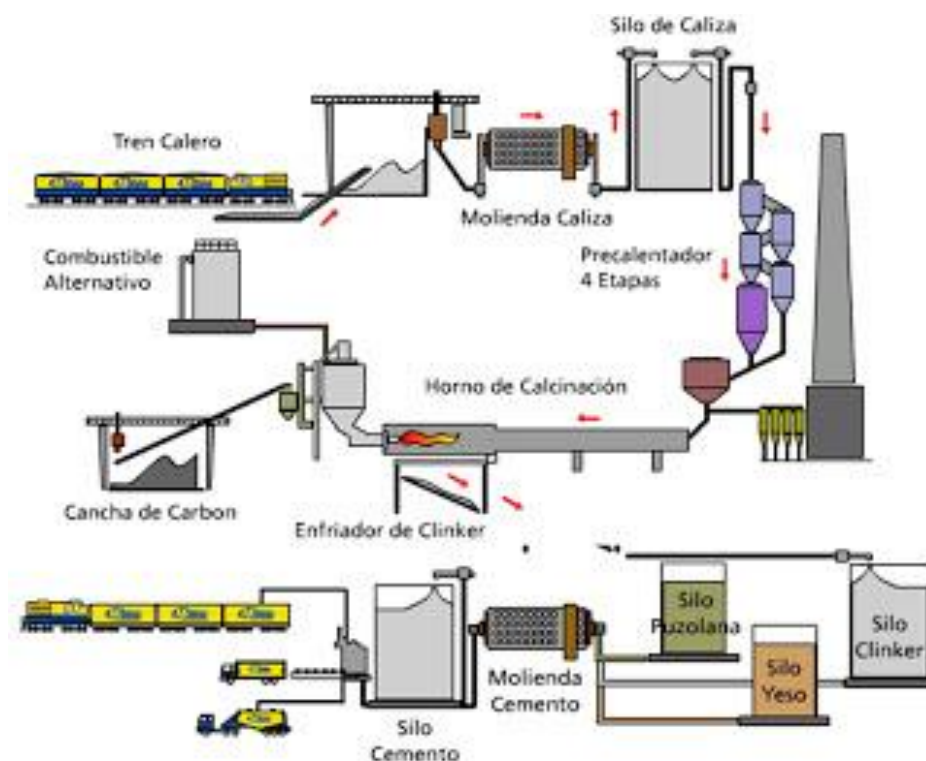
Los cementos orgánicos son básicamente polímeros y debido a su alto coste se limita su uso en comparación con los inorgánicos. Habitualmente se utilizan como adhesivos tipo pegamentos y colas. No obstante, se están empezando a desarrollar su uso a gran escala como ligantes de agregados (García et al., 2010).

Los cementos inorgánicos de mayor importancia son aquellos productos, (naturales) o artificiales, que están constituidos principalmente por compuestos de calcio, que tienen la propiedad de que al ser mezclarlos con ciertos productos líquidos, esencialmente agua, forman masas plásticas que a medida que transcurre el tiempo aumenta su resistencia a la compresión y se vuelven rígidas, es decir endurecen y cohesionan. Normalmente, la masa plástica se produce al mezclar el cemento con agua y el endurecimiento se realiza por reacción química con los componentes del

cemento con el agua (hidrólisis) y por la absorción de agua creándose compuestos hidratados (Hidratación). Los cementos inorgánicos expuestos pueden clasificarse en dos grandes grupos: Hidráulicos y no hidráulicos.

Aquellos cementos en los que la masa plástica aumenta su resistencia ya sea al aire o bajo el agua son los denominados cementos hidráulicos, es decir, pueden ser utilizados como cementos bajo el agua. No solo se endurecen al reaccionar con el agua, sino que forman compuestos que resisten su acción. Los no hidráulicos, no se pueden utilizar bajo el agua (sus productos de hidratación no resisten el agua) y solo pueden endurecer al aire, de tal forma, las cales no hidráulicas (cales aéreas o duras) endurecen al aire debido a la combinación del  $\text{CO}_2$ , formando otra vez  $\text{CaCO}_3$ , pero bajo el agua solo forman una pasta de  $\text{Ca(OH)}_2$  que no endurece. De todos los cementos inorgánicos hidráulicos el más utilizado es el cemento Portland. (Domone & Illstom, 2010)

El cemento Portland es un ligante hidráulico inorgánico, polifásico artificial, el cual se obtiene de un producto intermedio denominado Clínker. Este se produce mediante la cocción a  $1480^\circ\text{C}$  aproximadamente, en hornos rotatorios, de una mezcla en proporciones ya establecidas de carbonato de calcio (Caliza) y aluminosilicatos (arcillas o margas) u otros materiales de una composición similar y con la suficiente reactividad, previamente molidos y homogeneizados. En el proceso de cocción se produce una fusión parcial y la recombinación de los componentes de las materias primas, esto da lugar a nódulos de clínker de 5-50 mm de diámetro, que principalmente consisten en silicatos de calcio hidráulicos. El clínker mezclado con un 5% de yeso (sulfato de calcio dihidrato) es sometido a un proceso de molienda del que se obtiene como resultado el cemento Portland (Gomá, 1979). La Figura 1.3, muestra el proceso de fabricación del cemento.



**Figura 1.3.- Proceso de fabricación del cemento.**

El motivo por el que se añade yeso es el retardo que produce en el fraguado, ya que si solo se muele el clinker fraguaría al ser mezclado con agua casi de inmediato, y no se podría manipular ni sería posible su instalación. El retardo en la hidratación inicial del cemento depende de la presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  en el agua de amasado. En el proceso de molienda, pueden incorporarse ciertas adiciones: escorias siderúrgicas, puzolanas naturales, cenizas volantes, etc. Estas incorporaciones consiguen que el cemento obtenga diversas propiedades, generalmente resistencia al ataque por agresivos químicos. La adición de estas sustancias da lugar a los distintos tipos de cemento que vienen definidos en la normativa española. La manera más habitual de caracterizar un clinker de cemento Portland es por análisis químico de sus componentes más abundantes, expresados como óxidos. Sin embargo, para comprender con más profundidad las características de un clinker, es útil considerar el clinker como una agrupación de distintos compuestos químicos o minerales formado por los elementos presentes.

En la Tabla 1.1 puede verse la composición química típica de varios tipos de cementos Portland y en la Tabla 1.2 la composición de fases (Moragues, 2014).

| Óxido       | Cemento 1 | Cemento 2 | Cemento 3 | Cemento 4 | Cemento 5 |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>S</b>    | 21.1      | 21.1      | 21.1      | 20.1      | 21.1      |
| <b>A</b>    | 6.2       | 5.2       | 4.2       | 7.2       | 7.2       |
| <b>F</b>    | 2.9       | 3.9       | 4.9       | 2.9       | 2.9       |
| <b>C</b>    | 65.0      | 65.0      | 65.0      | 65.0      | 64.0      |
| <b>S</b>    | 2.0       | 2.0       | 2.0       | 2.0       | 2.0       |
| <b>Rest</b> | 2.8       | 2.8       | 2.8       | 2.8       | 2.8       |

Tabla 1.1.- Composición química típica de varios tipos de cementos Portland.

| Elementos (como óxidos)            | Intervalo de concentrac. (%) |
|------------------------------------|------------------------------|
| <b>CaO</b>                         | 58-68                        |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 18-26                        |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 3-8                          |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1-6                          |
| <b>MgO</b>                         | 0-5                          |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0-1                          |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0-1                          |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 0-2.5                        |
| <b>Otros</b>                       | 0-1                          |

Tabla 1.2. - Composición de fases de los cementos Portland de la Tabla.4.1.

Dentro de los componentes principales, los silicatos tienen un peso entre el 60 % y 80 % y son los que le otorgan al cemento las resistencias mecánicas. Habitualmente, estos silicatos no se encuentran puros en el clínker, contienen pequeñas cantidades de alúmina, magnesia y otros óxidos. Por este motivo, a los silicatos y demás componentes se les suele denominar por su nombre mineralógico: alita, belita y celita.

Si se suman los dos silicatos por una parte, y el aluminato y del ferroaluminato por otra, se tiene una variabilidad muy baja de unos clínkeres a otros, por lo tanto los dos silicatos son conjugados, entendiéndose por tal que su suma es constante hasta un punto determinado. Ocurre lo mismo con los aluminatos y ferroaluminatos (Walter H., 1977).

Estos compuestos del clínker citados anteriormente se pueden apreciar en la Tabla 1.3:

| Compuesto                   | Fórmula                                                      | Abreviatura           | % en el clínker |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------|
| Silicato tricálcico         | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$                             | $\text{C}_3\text{S}$  | 50-70           |
| Silicato bicálcico          | $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$                             | $\text{C}_2\text{S}$  | 15-30           |
| Aluminato tricálcico        | $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$                    | $\text{C}_3\text{A}$  | 5-15            |
| Ferroaluminato tetracálcico | $4\text{CaO} \cdot \text{AlO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_4\text{AF}$ | 5-15            |
| Cal libre                   | $\text{CaO}$                                                 |                       | 0,1             |
| Magnesia libre (pegiclasa)  | $\text{MgO}$                                                 |                       | 0,1             |

Tabla 1.3. - Compuestos del clínker

### 1.2.1 Silicato tricálcico o alita ( $\text{C}_3\text{S}$ )

Este componente puede ser considerado como el principal o decisivo del clínker ya que le confiere altas resistencias iniciales en el proceso de hidratación del cemento. Prácticamente en una semana desarrolla sus resistencias ya que después presenta un aumento de las mismas muy lenta. En la Figura 1.4 se muestra este comportamiento.

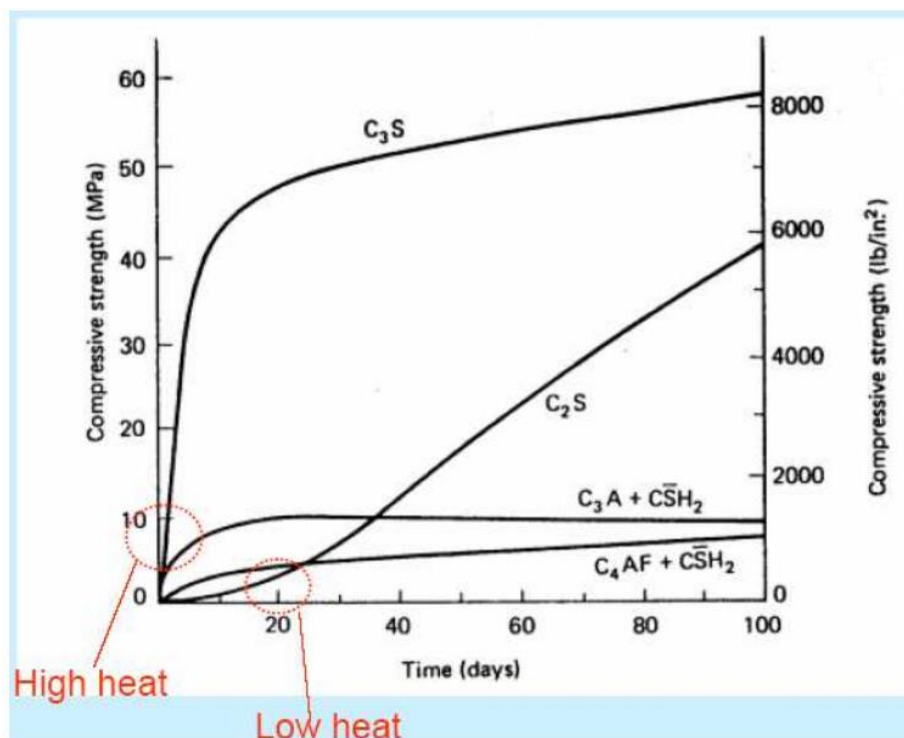


Figura 1.4.- Desarrollo de resistencia a la compresión, en función del tiempo, de los componentes del clínker.

El polimorfismo del  $\text{C}_3\text{S}$  depende de la temperatura y se complica debido a la existencia de muchas modificaciones con pequeñas entalpías de transición. Las

estructuras cristalinas son lo convenientemente semejantes para que un leve desplazamiento de los átomos produzca la transformación de una forma en otra, sin que las uniones sufran la rotura de primera coordinación. Las formas polimórficas de alta temperatura no pueden estabilizarse por un enfriamiento rápido (Fernández *et al.*, 2013)

Del silicato tricálcico se pueden enumerar las siguientes propiedades o características:

- Experimenta un principio y final de fraguado tras unas pocas horas después de su amasado.
- Cuando se prepara de forma conveniente no presenta inestabilidad en volumen.
- La mezcla de  $C_3S$  y agua es menos plástica que al realizarse en las mismas condiciones con cemento. Es requerida una mayor cantidad de agua para obtener una pasta trabajable o manejable.
- Alcanza o desarrolla la mayor parte de su resistencia en 7 días.

#### 1.2.2 Silicato bicálcico o belita ( $C_2S$ )

Este componente metaestable produce poca resistencia en los primeros días (en 28 días no consigue alcanzar el 15 % de la resistencia final) pero se van desarrollando progresivamente hasta alcanzar al silicato tricálcico (lo que se produce en 1 año aproximadamente). Ambos compuestos, alita y belita, son los causantes del endurecimiento del cemento. Su contenido en el clínker puede variar desde el 15 % hasta el 30 %. A estos cementos que contienen un alto grado de belita se denominan “cementos fríos” ya que liberan una cantidad de calor muy inferior (251 J/g) en el proceso de hidratación en comparación con la alita (502 J/g) (García M., 2001).

#### 1.2.3 Aluminato tricálcico ( $C_3A$ )

Este componente por sí solo contribuye de manera ínfima a las resistencias del cemento, pero al estar en presencia los silicatos, desarrolla unas resistencias iniciales aceptables. La rápida hidratación hace que en los primeros minutos del fraguado del cemento vayan creciendo los cristales de aluminato, contribuyendo ligeramente a la resistencia temprana del cemento en el hormigón. Presenta una rápida hidratación al tomar contacto con el agua, lo que da lugar a un fraguado casi instantáneo. Debido a los huecos que existen en su estructura tiene una alta



reactividad. La reacción desarrolla de esta manera una gran cantidad de calor (867 J/g). Se debe tener en cuenta que el clínker que posee un alto contenido de alita da lugar a pastas, morteros y hormigones muy sensibles al ataque por sulfatos y algunos agentes agresivos (Gomá, 1979).

#### *1.2.4 Ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ )*

Este compuesto apenas contribuye a la resistencia mecánica del cemento. Posee una hidratación rápida, aunque menor que la del aluminato, y produce un desprendimiento de calor medio (419 J/g). El hierro que configura la fase ferrítica es de gran importancia como fundente en el horno y es el que otorga el color gris verdoso a los cementos Portland; generalmente, éstos contienen una proporción de un 3 % y su contenido se reduce al 0,5 % en los cementos Portland blancos.

#### *1.2.5 Hidratación del cemento Portland*

Unos valores característicos de composición mineralógica de un clínker Portland podrían ser 54% de silicato tricálcico, 16,7% de silicato bicálcico, 10,5% de aluminato tricálcico y 9,4% de ferrito aluminato tetracálcico (Fernández, 2013).

El endurecimiento y fraguado del hormigón se obtienen como el resultado de procesos químicos y físicos entre el cemento Portland y el agua, que se denominan hidratación. Estos procesos incluyen el mecanismo por el cual los productos hidratados se ven transportados a través de los poros desde las partículas en que se producen la disolución y reacción hacia los espacios libres existentes en otras. Al entrar en contacto el agua con las fracciones sin hidratar, reacciona con ellas o las disuelve, formando una disolución que se satura y se difunde hacia los espacios libres, citados anteriormente, en los cuales precipita en forma de compuestos sólidos hidratados. Produciéndose una fuerte adherencia entre los cristales y un endurecimiento de la pasta (Fernández, 2013).

El primer componente que reacciona con el agua es el  $C_3S$ , pero su actividad es frenada por la adición de yeso. Las primeras reacciones de la hidratación se generan en la superficie de los granos produciendo la precipitación de productos hidratados y nuevas disoluciones de componentes aumentando la viscosidad. Se podría decir que el principio de la hidratación se genera por reacciones químicas, pero que,

posteriormente, al generarse la capa de gel, la difusión es el proceso que más participa en la hidratación.

A los primeros nódulos cristalizados de  $C_3S$  le siguen los componentes que restan y que al hidratarse rellenan los huecos dejados por los cristales anteriormente formados, aglomerándose las partículas entre sí por interposición de cristales y coagulación. Se produce así una fuerte adherencia entre los cristales y un endurecimiento de la pasta (Páez, 1986).

Así sus constituyentes reaccionan de la siguiente forma:

- **Silicato tricálcico:** reacciona rápidamente con el agua produciendo Tobermorita ( $C_3S_2H_3$ ) y Portlandita ( $Ca(OH)_2$ ).
- **Silicato bicalcico:** reacciona más lentamente.
- **Aluminato tricálcico:** el aluminato hidratado forma una solución coloidal rodeando los silicatos hidratados. El  $C_3A$  con el agua tiene una reacción rápida debido al gran poder de disolución del mismo produciendo un endurecimiento rápido.

Para evitar el rápido fraguado y hacer la mezcla trabajable se añade yeso dihidratado al clínker que disminuye la solubilidad del aluminato al existir ahora cal y yeso en disolución.

El yeso y el aluminato reaccionan formando sulfo-aluminato de calcio hidratado insoluble o sal de Candlot. Si la cantidad de yeso es suficiente, el  $C_3A$  desaparece bajo las formas de los sulfo-aluminatos. El  $C_3A$  no contribuye a las resistencias, reacciona con los sulfatos produciendo sulfo-aluminato, pero esto necesario, porque facilita la formación de fase líquida, reduciendo la temperatura del horno y contribuyendo a la mejora de las reacciones sobre la caliza y la arcilla.

- **Ferrito-aluminato-tetracálcico:** con agua da aluminatos de calcio hidratados e hidróxido de hierro.
- **Óxidos de cal y magnesio libres:** provocan aumento de volumen al convertirse en hidróxidos de cal y magnesio. Los hidróxidos ocupan más espacio que los óxidos (Copeland et al., 1960).

La cinética de la reacción es compleja e incluye varios procesos. La secuencia de reacción del  $C_3S$  se puede seguir más fácilmente tomando como referencia la curva calorimétrica de la Figura 1.5, la cual muestra la velocidad de evolución de calor en función del tiempo. El flujo de calor es proporcional a la velocidad de reacción y puede

ser medido fácilmente en el caso de  $C_3S$ , el compuesto más importante, dado que comprende el 40 - 70% del peso del cemento (Moragues, 2014).

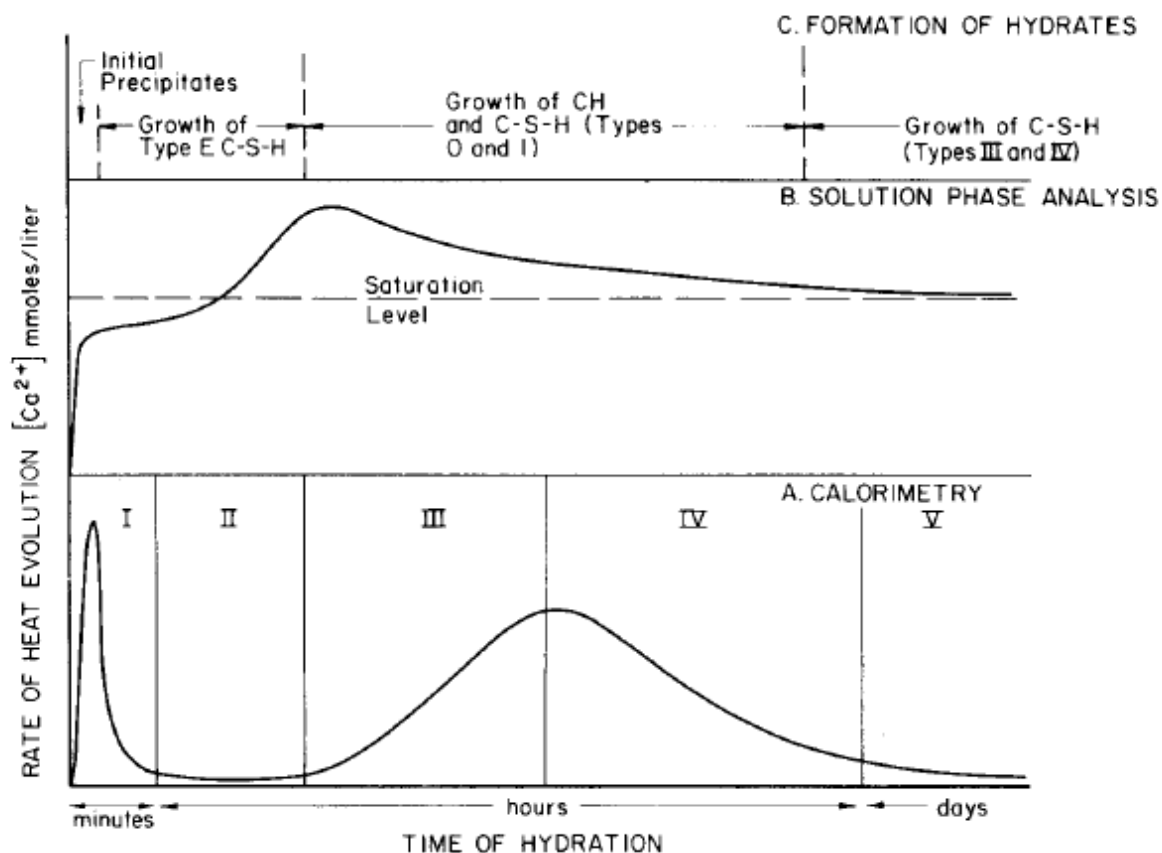


Figura 1.5.- Representación esquemática de los cambios que tienen lugar en el sistema  $C_3S$  –agua.

La velocidad de las reacciones químicas se ve incrementada con la temperatura pero no ocurre lo mismo en el proceso de difusión que prácticamente no depende de ella. Por otra parte, la hidratación del  $C_2S$  está más condicionada a la temperatura que la del  $C_3A$ .

En definitiva, el fraguado hidráulico se explica por la formación de una capa de gel C-S-H en forma de haces de fibras en la superficie de las partículas secas del cemento uniendo unas partículas con otras, y debido a la elevada velocidad de hidratación de las fases  $C_3A$  y  $C_4AF$  en las partículas anhidras, que produce una acción deshidratante en el interior de la masa y que es suficiente para conseguir la deshidratación de los geles formados en la hidrólisis. Esta hidratación da lugar al aumento de la viscosidad del gel que reduce la difusión del agua exterior al sistema hasta que éste queda prácticamente aislado del agua exterior, siguiendo el proceso de fraguado y endurecimiento. Esto permite que casi la totalidad de la masa que está

sumergida conserve la misma relación agua/cemento que en el amasado inicial (Fernández, 2010).

El contenido en silicatos y aluminatos será el factor determinante en la hidráulica del conglomerante. Es pues un fenómeno de superficie ya que las reacciones de hidrólisis tienen una baja penetración (5  $\mu\text{m}$  en 28 días).

Si la pasta está endurecida y el cemento que la forma contiene aluminato tricálcico hidratado existe el peligro de que reaccione con los sulfatos externos a ella formando sulfo-aluminato o ettringita en su interior, con un aumento de volumen del orden del 227%.

Los cementos Portland resistentes a los sulfatos y al agua de mar, son los que tienen en su composición un bajo contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  y de  $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ . (Hewlett, 2003)

### 1.3 Arena

La arena es un componente fundamental de los materiales de construcción. Las arenas son áridos de naturaleza cálcica, dolomítica o silíceo de tamaño máximo de partícula de 4 mm. Aun así, cuanto menor sea el tamaño de partícula menor será el espesor necesario del mortero para cumplir su función.



Figura 1.6. – Arena normalizada

Además, la presencia de finos disminuye la cantidad de agua necesaria para el amasado, disminuyendo el riesgo de retracción y pérdida de adherencia del mortero durante el secado y, por tanto, el riesgo de microfisuración del mismo. Deberá además descartarse la presencia de materia orgánica, arcillas y limos ya que éstos afectan a la durabilidad del producto final. Haciendo referencia a su producción, como en la naturaleza no existe ninguna arena con la distribución granulométrica exigida en la norma DIN EN 196-1, hay que producir la arena estándar de manera artificial. Para ello se criban arenas naturales y ricas en cuarzo en varios pasos para la obtención de las respectivas fracciones de los diferentes tamaños de grano. A continuación, se genera una nueva mezcla de las fracciones de arena en las proporciones definidas. Hay que tener una mayor atención en la precisión y continuidad necesarias en el cribado y la siguiente dosificación

durante un tiempo muy largo. Por eso, los fabricantes de arena estándar están obligados, en el marco del control de calidad, a comprobar y documentar como mínimo una vez por día el cumplimiento de la distribución granulométrica exigida en su producción. Asimismo se exigen ensayos mensuales de resistencia a la compresión (resistencia a la compresión de mortero a 28 días). Además de la realización de un examen anual por el organismo de certificación competente. (Normesand, 2018)

## **1.4 Agua para morteros**

El agua de mezclado, está compuesta por el agua agregada al elaborar un pastón más la proveniente de la humedad superficial de los agregados, siendo sus principales funciones:

- Reaccionar con el cemento, produciendo su hidratación
- Actuar como un lubricante, contribuyendo a la trabajabilidad de la mezcla fresca
- Asegurar el espacio necesario en la pasta, para el desarrollo de los productos de hidratación.

Una regla simple concerniente a la aceptabilidad del agua de mezclado, es que sea potable. Las aguas que pueden considerarse perjudiciales, son aquellas que contienen excesivas cantidades de azúcar, ácidos, materia orgánica, aceites, sulfatos, sales alcalinas, efluentes de cloacas, sólidos suspendidos y gases. Para la realización de este TFG se procederá a utilizar agua destilada para el mezclado de los componentes y agua potable suministrada por la red de la Universidad de Jaén para el proceso de curado.

## **1.5 Cenizas volantes de orujillo**

### *1.5.1 Introducción y antecedentes.*

Andalucía cuenta con una riqueza en biomasa de gran importancia, en gran medida procedente del cultivo del olivar y de sus industrias derivadas. El aprovechamiento energético de esta biomasa otorga la posibilidad de sustitución de los combustibles fósiles, un mayor autoabastecimiento y diversificación energética, y contribuye al mantenimiento de la actividad en zonas rurales.

La principal fuente de este potencial energético es la biomasa del olivar: el conjunto de podas, hoja de almazara, orujo, orujillo y hueso de aceituna, subproductos

que tienen un aprovechamiento como biocombustibles de elevada calidad y que suponen alrededor del 40% del potencial total. Además también cuenta con residuos agrícolas procedentes de invernaderos, de viñedos, del cultivo del girasol, así como de cultivos energéticos y residuos forestales.

A partir de los datos de la Agencia Andaluza de la Energía, entidad adscrita a la Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo, de las 8.759.700 hectáreas que configuran Andalucía, un 29,6% es forestal y un 44,3% agrícola. El olivar representa casi el 39% de la superficie agrícola y su aprovechamiento energético permite la sustitución de combustibles fósiles, un mayor autoabastecimiento y diversificación energética y contribuir al mantenimiento de la actividad en zonas rurales como se ha mencionado anteriormente. Aproximadamente el 40% de la energía potencial de la biomasa para esta región procede de olivos y productos de las industrias relacionadas con la agricultura del sector oleícola (Rosúa & Pasadas, 2012).

En cuanto a la distribución por provincias del potencial de biomasa destacan tres: Jaén, Sevilla y Córdoba, que suman el 60% del total, como se observa en la Figura 1.7.

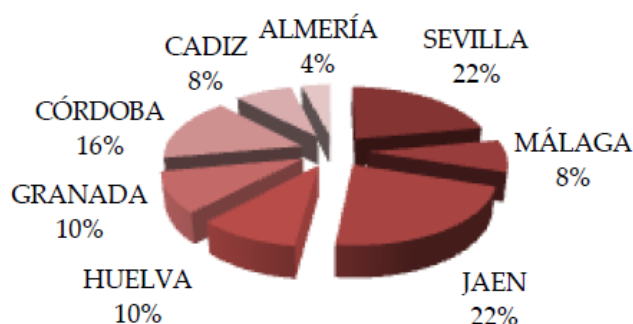


Figura 1.7. – Distribución provincial del potencial de biomasa

### 1.5.2 Biomasa

La biomasa se puede definir como la materia orgánica de origen animal o vegetal, o procedente de cualquier transformación de éstas, teniendo en cuenta tanto las que se producen de forma natural como artificial. En el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, se considera biomasa cualquiera de los siguientes productos:

- Los productos compuestos por una materia vegetal con origen agrícola o forestal que puedan ser de utilidad como combustible para valorizar su contenido energético.
- Los siguientes residuos:
  - Residuos vegetales de origen agrícola y forestal
  - Residuos vegetales procedentes de la industria de elaboración de alimentos, si se recupera el calor generado
  - Residuos vegetales fibrosos procedentes de la producción de pulpa virgen y de la producción de papel a partir de la pulpa, si se incineran en el lugar de producción y se recupera el calor generado
  - Residuos de corcho
  - Residuos de madera, a excepción de aquellos que puedan contener compuestos organohalogenados o metales pesados como consecuencia de algún tipo de tratamiento con sustancias protectoras de la madera o de revestimiento y que incluye, en particular, los residuos de madera procedentes de residuos de la construcción y derribos.

La biomasa natural sería la que se produce en la naturaleza sin intervención humana en bosques, matorrales, etc.

Otro tipo de biomasa es la residual o la que se produce en cualquier actividad humana (Hidalgo, 2012).

### *1.5.3 Residuos procedentes de la combustión de biomasa*

A pesar de que la utilización de biomasa es considerada una energía limpia, como producto de la combustión son generadas grandes cantidades de ceniza. La combustión de biomasa produce dos tipos de residuos, cenizas de fondo (CF) formadas por el material total o parcialmente quemado y cenizas volantes (CV), partículas que son arrastradas por la corriente de gases al exterior de la cámara de combustión.

La ceniza de fondo comprende la fracción gruesa de ceniza producida en la parrilla, en la cama inferior y en la cámara de combustión primaria. A menudo, esta es mezclada con impurezas minerales contenidas en el combustible de biomasa, como arena, piedras y barro o con material de cama en las plantas de combustión de lecho fluidificado. Estas impurezas pueden ser de origen mineral, especialmente en

instalaciones de combustión con lecho fijo, dando lugar a la formación de escoria (debido a una disminución del punto de fusión) y a la presencia de partículas de ceniza sinterizadas en la ceniza de fondo.

La ceniza volante es la fracción más fina de cenizas, arrastradas por los gases de combustión, que es recogida y precipita en los filtros.

Considerando la capacidad de consumo de biomasa actual de las plantas, el volumen de residuos que se generan sería de 120.000 t/año (García et al., 2010), de los cuales aproximadamente un 64 % corresponde a cenizas volantes y un 36 % a cenizas de fondo (Rajamma, 2011).

La cantidad y la calidad de las cenizas producidas en una planta de energía de biomasa están influenciadas en gran medida por las características de la biomasa y la tecnología de combustión utilizada en cada central (Rajamma, 2011). Por lo tanto, su caracterización facilita su uso en aplicaciones futuras.

Los aspectos que influyen principalmente en las características de las cenizas de biomasa son los siguientes:

- Las características de la biomasa de origen (por ejemplo, el material herbáceo, madera o corteza).
- La tecnología de combustión (por ejemplo, de lecho fijo o de lecho fluidizado).
- El lugar donde son recogidas las cenizas (por ejemplo, cenizas de fondo o cenizas volantes).

Las cenizas de fondo están formadas por partículas con una alta porosidad y textura rugosa. En cambio, las cenizas volantes tienen una mayor fineza con la mayor parte de sus partículas por debajo de 75  $\mu\text{m}$  (aproximadamente el 70 %). Las partículas de mayor tamaño (>1 mm) proceden de material inquemado.

#### 1.5.4 *Cenizas volantes de orujillo*

La incorporación de cenizas volantes tiene una influencia directa sobre las propiedades del cemento fresco y endurecido. Las variaciones de estos estados afectan a la durabilidad del hormigón. Sin embargo, no todas las cenizas volantes sirven para estos fines, debido a determinadas reacciones químicas que se pueden producir con efectos negativos sobre la estabilidad del hormigón. Las propiedades que más se valoran de los cementos con cenizas volantes es su mayor maleabilidad, lo



cual permite una menor relación agua/cemento y una reducción en el calor de hidratación debido a la reducción de cemento. Al endurecerse desarrollan resistencias bajas a cortas edades pero la resistencia a edades más avanzadas suele ser igual o mayor a la de los hormigones equivalentes sin cenizas. Esto es debido a la lenta velocidad de la reacción puzolánica de las cenizas que aumenta la formación de compuestos hidratados (Molina Bas, 2008).

La instrucción, EHE-08 (EHE 08, 2008), define las cenizas volantes de la siguiente forma:

“Residuos sólidos que se recogen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas alimentadas por carbones pulverizados.” De la misma forma, la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) caracteriza a las cenizas en la norma UNE EN 450-1:2013 *Cenizas volantes para hormigón. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad* (UNE EN 450-1:2013) como “Polvo fino de partículas principalmente de forma esférica y cristalina, procedentes del carbón pulverizado quemado, las cuales poseen propiedades puzolánicas y que principalmente están compuestas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”. Las partículas que componen las cenizas son en general microesferas con una superficie específica Blaine cercana a los  $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ . Su diámetro oscila entre 1 y  $150 \mu\text{m}$  y su contenido de  $\text{SiO}_2$  oscila entre el 34 % y 62 % de la masa.

Como se observa en la Tabla 1.5, existe una gran diferencia entre las composiciones químicas de los distintos tipos de cenizas volantes, en función de la biomasa de procedencia (Ministerio de fomento, Ministerio de medio ambiente, 2014).

| Tipo de cenizas | $\text{SiO}_2$ | Cl | $\text{SO}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | CaO  | MgO |
|-----------------|----------------|----|---------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------|-----|
| Haya            | 7,2            | -  | -             | 3,0                     | 0,9                     | 3,1                    | 78,0 | 2,8 |
| Olmo            | 6,8            | -  | -             | 1,8                     | 0,5                     | 2,2                    | 76,6 | 5,6 |
| Maíz            | 66,6           | -  | -             | 3,4                     | 2,7                     | 3,7                    | 9,8  | 3,9 |
| Orujillo        | 53,3           | -  | 0,82          | 21,02                   | 7,2                     | 0,4                    | 3,7  | 1,5 |
| Grano de cereal | 75,6           | -  | -             | 1,9                     | 0,6                     | 4,9                    | 7,7  | 2,9 |
| Cebada          | 61,9           | -  | -             | 1,3                     | 0,5                     | 5,1                    | 9,1  | 2,7 |

Tabla 1.5 – Análisis químico de las cenizas volantes de incineración de diferentes tipos de biomasa

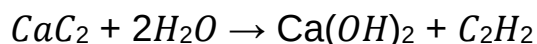
Existen dos clases de cenizas volantes, una definida por la clase F y la otra por clase C. Se diferencian en la composición del material. Las cenizas volantes de clase F que son las más abundantes, tienen menos de un 15 % de cal y contienen un porcentaje alto de la combinación de sílice, alúmina y óxido de hierro (superior al 70 %) La ceniza volante clase C tiene un porcentaje alto de cal, muchas veces superior al 30 %.

Como se puede observar en la Tabla, las cenizas volantes de orujillo pertenecen al grupo C ya que es una ceniza con alto contenido en cal ( $\text{CaO} > 10\%$ ).

## 1.6 Geosilex

Geosilex es la marca comercial de cierto agente cementante que se obtiene a partir de residuos industriales generados en la fabricación del acetileno, optimizados y purificados, cuyo coste energético y medioambiental ha sido prácticamente amortizado en la fase productiva del residuo por el producto principal (acetileno).

El acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) es un gas utilizado como combustible debido a que su rendimiento energético es elevado y es útil en un amplio rango de aplicaciones industriales. Al hacer reaccionar el carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ) con agua, se obtiene acetileno e hidróxido de calcio.



El hidróxido de calcio, que normalmente es desechado de la industria del acetileno, sirve como materia prima para la producción de Geosilex.

Este producto tiene una elevada aptitud para la captación del  $\text{CO}_2$  ambiental al estar compuesto básicamente de hidróxido de calcio inestable optimizado en condiciones de captar el  $\text{CO}_2$  que es necesario para su transformación en carbonato de calcio.

Presenta las siguientes ventajas ambientales:

- Reducir el consumo de cemento: es capaz sustituir parcialmente al cemento en la mayoría de sus aplicaciones contribuyendo así a reducir la huella de carbono de morteros y hormigones aportando al mismo tiempo importantes ventajas funcionales.
- Recuperación de la totalidad de un residuo industrial: Al tratarse de un residuo industrial recuperado y valorizado para hacer posible su uso como

material de construcción (optimización y saneamiento de las cuales de carburo), reduce la presión sobre los vertederos, ahorra recursos naturales y evita la emisión de GEI cuando reemplaza materiales de primera producción.

- Activador de otros residuos cementantes (puzolanas). Debido al pequeño tamaño de partícula que posee (GeoSilex® Polvo es un nanomaterial) tiene una gran capacidad de activar reacciones cementantes en puzolanas provenientes de residuos industriales (cenizas volantes, etc). (Geosilex Trenza Metal, s.f.)

### **1.7 Impacto ambiental para una construcción sostenible**

En la Unión Europea, la construcción de edificios consume alrededor del 40% de los recursos naturales y la energía primaria, y genera una proporción similar de residuos. Estos datos indican que éste es un sector profundamente impactante sobre el medio económico, ecológico y social, en definitiva un sector insostenible. Del mismo modo, los edificios, ya construidos, continúan siendo una causa que afecta directamente a la contaminación por las emisiones que se producen en los mismos o su impacto sobre el territorio.

En el caso de los materiales de construcción, los costes ecológicos mayoritarios son los que se deben al consumo de recursos naturales, al coste energético y a la generación de los residuos. El consumo en gran proporción de determinados materiales puede llevar al agotamiento de dichos materiales y a la transformación del medio. Por otro lado, el material que ha sido intensamente manipulado y sometido a un proceso de fabricación de alto coste, tiene unos grandes efectos medioambientales, debido a que se consume una gran cantidad de energía primaria. Emplear materiales de baja energía incorporada en todo su ciclo de vida será uno de los mejores indicadores de sostenibilidad (Marrero *et al.*, 2013)

En este caso, la biomasa utilizada es el orujillo, residuo que es generado durante la extracción de aceite de oliva. Estas cenizas, pueden ser aprovechables en cementos, y se producen cada vez en mayor cantidad, debido a que la biomasa trata de sustituir al carbón, y disminuir así las emisiones de CO<sub>2</sub> (van der Sloot, *et al.*, 2003)

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Máster es la valorización y aprovechamiento de dos residuos, cenizas de combustión de orujillo como fuente de sílice y Geosilex, un residuo producido en la industria de obtención de acetileno, como fuente de cal como sustitutivos de una parte del cemento Portland en matrices de mortero analizando la sinergia de estos componentes por medio de su comportamiento químico, físico y mecánico.

Además en este TFG desean alcanzar los siguientes objetivos técnicos:

- Caracterización de las materias primas, cemento Portland, cenizas volantes de orujillo y Geosilex.
- Caracterización mineralógica de las pastas de cemento elaboradas con las distintas composiciones propuestas en función del contenido en residuo y de la relación CV/GX a 7, 28 y 90 días de curado en agua y su influencia en el producto final.
- Elaboración de probetas normalizadas de mortero para cada una de sus composiciones a 7 y 28 días de curado.
- Estudio de las propiedades físicas y mecánicas de las probetas de mortero estudiando la influencia del contenido en residuo, de la relación CV/GX y del tiempo de curado.
- Estudio de la viabilidad económica de los morteros sostenibles.

El estudio pretende poner a disposición de la industria de la construcción una alternativa fiable, económica y eco-eficiente para la producción de morteros. Además se pretende dar una solución medioambiental a las industrias generadoras de estos residuos disminuyendo la cantidad de residuos que se depositan en vertederos y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero al disminuir la cantidad de cemento Portland empleado.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materias primas

##### 3.1.1 Cemento Portland CEM II

El cemento Portland utilizado en este TFG es CEM II/A-V 42,5 R de la empresa Holcim (Figura 3.1). De acuerdo con la norma UNE EN 197-1:2011 (UNE EN 197-1:2011) compuesto principalmente por clínker (80-94 %), cenizas volantes silíceas (6-20 %) y componentes minoritarios (0-5 %).



Figura 3.1. - Cemento Portland

##### 3.1.2 Cenizas volantes de orujillo

Las cenizas de orujillo han sido suministradas por la planta de biomasa La Loma situada en Villanueva del Arzobispo, Jaén. Se trata de una planta de energía que utiliza como combustible, para la producción de electricidad, el orujillo. Las cenizas fueron recibidas con un tamaño de partícula homogéneo por lo que se emplearon tal y como fueron recepcionadas (Figura 3.2).



Figura 3.2. – Cenizas volantes de orujillo

##### 3.1.3 Geosilex

El Geosilex es un residuo de la industria del acetileno que se compone principalmente por hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Ha sido suministrado por la empresa Geosilex Trenza Metal S.L. El residuo Geosilex, se suministró en pasta por lo que fue sometido a un proceso de secado a 80 °C en estufa para eliminar la humedad. Después de secado el residuo se muele a mano en mortero para obtener un polvo de color blanco muy fino (Figura 3.3).

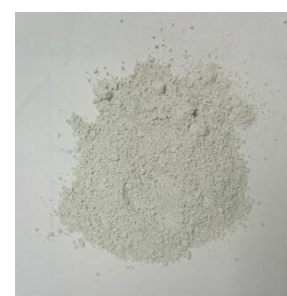


Figura 3.3. - Geosilex

##### 3.1.4 Arena

Los áridos que se han utilizado en la fabricación de las probetas de este TFG están sujetos a la normativa DIN EN 196-1. La normativa de fabricación alemana

DIN EN, es similar a la normativa española UNE EN, ya que ambas corresponden a estándares europeos (EN). La arena utilizada (DIN EN 196-1), ha sido fabricada por la universidad de Stuttgart y suministrada por el instituto Eduardo Torroja (Madrid).

La arena estándar según DIN EN 196-1 se destaca sobre todo por su distribución granulométrica particular. Los tamaños de grano se encuentran en el rango de entre 0,08 y 2,00 milímetros. Su proporción se muestra en la tabla 1.4. El grado máximo de humedad de la arena es del 0,2 %. Se empaqueta en bolsas con un peso de 1.350 ( $\pm$  5) gramos. Añadiendo 450 ( $\pm$  2) gramos de cemento y 225 ( $\pm$  1) gramos de agua, de una bolsa de arena estándar se producen tres prismas de mortero para comprobar la resistencia a la compresión normal.

| Tamiz (mm) | Límite inferior | Promedio de intervalo | Límite superior |
|------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| 2,00       | 0               | 0                     | 0               |
| 1,60       | 2               | 7                     | 12              |
| 1,00       | 28              | 33                    | 38              |
| 0,50       | 62              | 67                    | 72              |
| 0,16       | 82              | 87                    | 92              |
| 0,08       | 98              | 99                    | 100             |

Tabla 1.4 - Rango de la distribución granulométrica según DIN EN 196-1

## 3.2 Caracterización de las materias primas

### 3.2.1 pH, densidad relativa y superficie específica

La medida del pH de las materias primas, cemento Portland (CP), cenizas (CV) y Geosilex (GX) se realizó empleando un pH-metro de sólidos PCE Instrument (PCE-PH20S).

La determinación de la finura según el método Blaine se basa en que la velocidad de paso del aire a través de una capa de material con determinada porosidad depende del tamaño de las partículas del material y, por tanto, de la superficie específica de éste. Se mide la superficie específica por comparación con una muestra de referencia y, previamente, es necesario determinar la densidad del material. Para ello, se emplea

el frasco volumétrico de Le Châtelier, se llena el matraz con queroseno hasta unas graduaciones comprendidas entre 0 y 1 cm<sup>3</sup>, se introduce la cantidad de muestra necesaria para obtener un volumen aproximadamente de unos 20 cm<sup>3</sup> y la diferencia entre las dos lecturas efectuadas es el volumen de líquido desplazado por la masa de material ensayado (Martín, 2015). La densidad se calcula a través de la siguiente expresión:

$$\text{Densidad relativa} = \rho \left( \frac{kg}{m^3} \right) = \frac{M_{mat}}{V_{desp}} \quad [3.1]$$

Donde:

$$\rho = \text{Densidad relativa} \left( \frac{kg}{m^3} \right)$$

$$M_{mat} = \text{Masa del material (kg)}$$

$$V_{desp} = \text{Volumen desplazado (m}^3\text{)}$$

Una vez determinada la densidad, se calcula la superficie específica mediante la expresión:

$$\text{Superficie específica} = S \left( \frac{cm^2}{g} \right) = \frac{524,17 * 2,66 * \sqrt{t}}{\rho} \quad [3.2]$$

Donde:

$$S = \text{Superficie específica} \left( \frac{cm^2}{g} \right)$$

$$t = \text{Tiempo obtenido en el ensayo Blaine}$$

$$\rho = \text{Densidad relativa} \left( \frac{g}{cm^3} \right)$$

### 3.2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) determina la composición química de los materiales empleados. Este estudio se realiza usando el equipo Philips Magix Pro (PW-2440), espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador

de rayos X. Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado. Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenaran el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X. Precisamente, este proceso de emitir rayos X es conocido como fluorescencia de rayos X. El fotón de rayos X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.

Los parámetros que pueden ser relevantes en las muestras son el contenido de  $\text{SiO}_2$ , el de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el de  $\text{CaO}$  (Meléndez *et al.*, 2009).

### 3.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

La composición química de los materiales empleados y de las pastas tras 7, 28 y 90 días se determinó mediante Difracción de rayos X (DRX) usando el equipo Philips Magix Pro (PW-2440). La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio

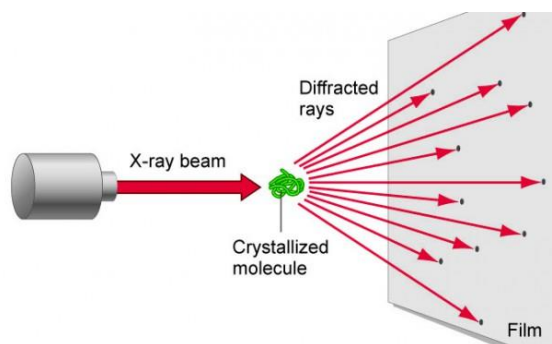


Figura 3.4. – Difracción de rayos X



(Figura 3.4). El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal  $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ , los Rayos X tienen la longitud de onda en Angstroms (Arriortua et al., s.f.).

Las diferentes fases cristalinas se determinaron con el difractómetro automatizado de rayos X X'Pert Pro MPD (PANalytical) equipado con monocromador primario de Ge (111), usando la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) monocromática y un detector de rayos X. La posterior identificación de las fases cristalinas se ha llevado a cabo mediante el software High Score Plus de PANalytical utilizando la base de datos COD\_201.

### 3.2.4 *Tamaño de partícula*

Para obtener la distribución del tamaño de partícula de las materias primas se utilizó un equipo Malvern Mastersizer 2000. Este 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.

La difracción láser mide las distribuciones de tamaño de partícula a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes, como se ilustra a continuación. Luego se analizan los datos de la intensidad de dispersión angular para calcular el tamaño de las partículas responsables de crear el patrón de dispersión, utilizando la teoría Mie de la dispersión de luz. El tamaño de partícula se registra como un diámetro de esfera equivalente al volumen.

## 3.3 **Elaboración y caracterización de las pastas**

La elaboración de las pastas para análisis por DRX y FTIR se realiza según las proporciones de la Tabla 3.1. Cada muestra tiene un peso total de material de 60 g y las proporciones de agua son equitativas en todas las muestras. En todas las muestras la proporción agua/sólido se ha visto incrementada debido a la alta absorción de las cenizas y no ha podido ser la indicada en la norma UNE-EN 196-1 (UNE EN 196-1:2005) que establece una relación de 0,5, por lo que la proporción agua/sólido fue

0,6. Una vez elaboradas las pastas se procede a su conservación en condiciones de laboratorio.

Las muestras se han designado como XCP - YCV donde X indica el contenido en peso de cemento Portland, e Y indica el contenido en peso de residuos (cenizas volantes de orujillo (CV)+Geosilex (GX)) y z indica la relación CV/GX, donde  $z=1$  indica una relación  $CV/GX=1:1$  y  $z=2$  indica una proporción  $CV/GX = 2:1$ . Por tanto en la relación R1 se establece la misma proporción de CV que de GX mientras que en la relación R2 se adiciona el doble de CV que de GX.

| Muestra          | CP(%) | CV(%) | Geosilex(%) |
|------------------|-------|-------|-------------|
| <b>100CP</b>     | 100   | -     | -           |
| <b>80CP-20R1</b> | 80    | 10    | 10          |
| <b>80CP-20R2</b> |       | 13,33 | 6,67        |
| <b>60CP-40R1</b> | 60    | 20    | 20          |
| <b>60CP-40R2</b> |       | 26,67 | 13,3        |
| <b>40CP-60R1</b> | 40    | 30    | 30          |
| <b>40CP-60R2</b> |       | 40    | 20          |

Tabla 3.1. - Porcentajes de los componentes de las mezclas en la elaboración de las pastas

### 3.3.1 Procedimiento experimental

Para la preparación de las pastas se siguió el siguiente procedimiento:

- Se realiza el peso de cada material en botes de plástico, teniendo en cuenta las diferentes composiciones de las muestras.
- Se agitan manualmente durante un minuto aproximadamente para homogeneizar la mezcla seca.
- Se añade el agua destilada previamente pesada. Se utiliza una relación agua/sólido en función de la muestra. Se mezcla con una varilla de vidrio hasta homogeneizar la pasta de cemento.
- Finalmente se conservan en botes plásticos bajo condiciones de laboratorio como indica la Figura 3.5.

Debido a que se quieren conocer los constituyentes a 7, 28 y 90 días de curado, se dividió la muestra en 3 partes



Figura 3.5 – Conservación de muestras

proporcionales y se sumergieron las muestras en acetona-etanol para detener la fase de hidratación a dichos tiempos.

### 3.3.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La espectrometría de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de 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. Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración (Pérez, s.f.).

La técnica utilizada ha sido la ATR (Attenuated Total Reflection), una técnica de muestreo utilizada en el IR. Se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

El equipo con el que se ha realizado el análisis es un espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier Bruker Tensor 27, con un rango espectral de 7500 a 370  $\text{cm}^{-1}$  (divisor del haz de KBr), provisto de un detector DLaTGS de alta sensibilidad y ventanas de KBr e interferómetro con alineación permanente Rocksolid<sup>TM</sup> de alta estabilidad. El software que utiliza es el OPUS 5.0.

## 3.4 Elaboración de probetas de mortero

Se procedió, a continuación, a la elaboración de las probetas de mortero, las cuales fueron sometidas a los ensayos físicos y mecánicos tales como la densidad aparente, la absorción de agua por capilaridad y la resistencia a flexión y compresión

en función de la composición de los morteros, de la relación CV/GX y del tiempo de curado, 7 y 28 días.

Para la elaboración de los morteros se utilizaron las materias primas citadas con anterioridad:

- Cemento Portland de alta resistencia CEM II/A-V 42,5 R, comercializado por la empresa HOLCIM S.A.
- Arena: normalizada CEM para ensayos de cementos suministradas por el Instituto Eduardo Torroja (Madrid).
- Cenizas volantes de orujillo suministradas por la planta de biomasa La Loma situada en Villanueva del Arzobispo, Jaén.
- Hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), llamado comercialmente “Geosilex”, proveniente de los residuos de la industria del acetileno, suministrado por Trenza Metal S. L.

#### *3.4.1 Composición de las probetas de mortero*

En la preparación, amasado y curado de las probetas de mortero se siguió la Norma UNE-EN 196-1 (UNE EN 196-1:2005).

En la Tabla 3.2 se resume el peso en gramos que se requiere de cada material para la elaboración de una probeta de mortero de 40 x 40 x 160 mm, calculada según la norma UNE-EN 196-1 (UNE-EN 196-1, 2005): “450 ± 2 g de cemento, 1350 g de arena y 225 ± 1 g de agua”. Debido a que la consistencia de los morteros no era la adecuada se procedió a añadir una proporción de agua mayor como se ha citado anteriormente en la preparación de las pastas. Por lo tanto la cantidad de agua suministrada ha sido en todos los casos 270 ± 1 g de agua.

| Tipo de muestra | CP(g) | CV+Geosilex | Arena(g) | Agua(g) | Relación 1 |          | Relación 2 |          |
|-----------------|-------|-------------|----------|---------|------------|----------|------------|----------|
| 100CP           | 450   | -           | 1350     | 225     | CV         | Geosilex | CV         | Geosilex |
| 80CP-20R        | 360   | 90          |          | 270     | 45         | 45       | 60         | 30       |
| 60CP-40R        | 270   | 180         |          | 270     | 90         | 90       | 120        | 60       |
| 40CP-60R        | 180   | 270         |          | 270     | 135        | 135      | 180        | 90       |

Tabla 3.2. – Composición de los morteros

Se prepararon dos masas de cada una de las composiciones para su posterior análisis a los 7 y 28 días de curado.

### 3.4.2 Elaboración de las probetas de mortero

El procedimiento para la elaboración de los morteros viene establecido y determinado en la norma UNE-EN 196-1:2005 (UNE EN 196-1:2005).

Los moldes empleados son de acero, con tres compartimentos para la preparación de tres probetas simultáneamente, el molde cuenta con un tornillo para el total ajuste de los diferentes compartimentos, formados por dos láminas rasuradas y otras cuatro láminas que encajan en dichas ranuras.

El procedimiento a seguir ha sido el siguiente:

- 1- Se realiza el peso de cada material teniendo en cuenta las composiciones mostradas en la Tabla 3.2
- 2- Mezcla en estado sólido el cemento, el GeoSilex® y las cenizas hasta lograr homogeneidad de los materiales secos.
- 3- Amasado del mortero por medio del siguiente procedimiento normalizado:
  - Se vierte el agua a la mezcla de cemento (CP+GS+CV) dentro del recipiente.
  - Se enciende la amasadora a velocidad lenta durante 30 segundos.
  - Inmediatamente, durante 30 segundos adicionales se introduce la arena.
  - Se continúa amasando durante 30 segundos más a velocidad rápida.

- Se para la amasadora durante 90 segundos. En los primeros 30 segundos se retira con una espátula metálica el material adherido al recipiente y se coloca en el centro de la amasadora.
  - Se continúa el amasado durante 60 segundos a velocidad rápida.
- 4- Enmoldado de las probetas inmediatamente después de la preparación del mortero. Se llenan los moldes hasta la mitad y se sacude con 60 golpes de forma manual. Se introduce la segunda capa de mortero con un excedente y somete a compactación manual con 60 golpes más. Se quita el exceso de mortero con la regla plana para lograr una superficie uniforme y lisa.
- 5- Se etiquetan los moldes para su respectiva identificación.
- 6- Se conservan en ambiente de laboratorio a 21 °C y 60 % de humedad durante 24 horas antes de desmoldar.
- 7- Se lleva a cabo el desmoldado de forma sencilla abriendo la cara lateral de la probeta y se marcan las probetas con tinta resistente al agua.
- 8- Para el curado de las probetas, se sumergen rápidamente en agua en un recipiente dispuesto para ello en el laboratorio. Se almacenan de forma horizontal y de forma que el agua tenga libre acceso a las caras de las probetas.
- 9- Se sacan las probetas a los 7 y 28 días de curado para sus respectivos ensayos.



Figura 3.6. - Molde para morteros



Figura 3.7. - Probetas en recipiente de curado

### 3.5 Caracterización física de los morteros

#### 3.5.1 Dimensionado de las probetas

La medición de las probetas se ha realizado en el punto medio de cada dirección, como indica la Figura 3.8.

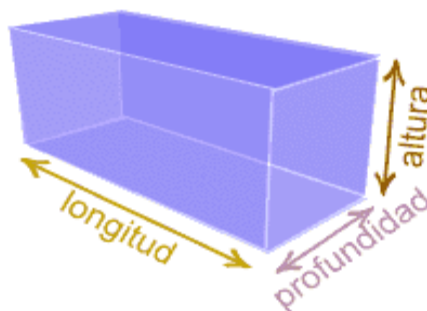


Figura 3.8. – Puntos de medición de las probetas

### 3.5.2 Análisis de la densidad aparente en seco

El análisis de la densidad aparente en seco del mortero endurecido se lleva a cabo siguiendo la norma UNE EN 1015-10:2000/A1:2007 (UNE EN 1015-10:2000/A1:2007), Se aplica a los morteros ligeros, así como a los morteros para uso corriente y a los morteros para juntas finas, utilizando probetas de forma regular.

La densidad aparente en seco de una probeta de mortero endurecido se determina de la relación entre su masa en estado seco en estufa y el volumen que ocupa cuando se sumerge en agua, en estado saturado.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente:

- 1- Se seca la probeta en la estufa a una temperatura de 60 °C.
- 2- Se sumerge la probeta durante 24 horas en agua, cubriendo bien los 4 lados del mortero para que contacto entre el agua y la probeta sea en totalidad de la superficie.
- 3- Una vez transcurrido este tiempo, procederemos con el pesado retirando con anterioridad el exceso de agua usando un paño.
- 4- Una vez pesada la probeta es posible determinar su volumen por pesada hidrostática, se deja que el instrumento de pesado alcance el equilibrio, asegurándose de que el estribo vacío esté suspendido y que está completamente sumergido en el agua del recipiente. El estribo se sumerge hasta la profundidad en el que se efectúen las pesadas con o sin probeta. Esta profundidad debe ser la que recobra por completo a las probetas.
- 5- La probeta saturada se coloca en el estribo.
- 6- Se eliminan las burbujas atrapadas en las caras de la probeta. Cuando la probeta ha cesado de oscilar, se pesa y se anota la masa de la probeta.

El cálculo de la densidad aparente se hace de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Densidad aparente } \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \rho_s = \frac{M_{seca}}{M_{sat} - M_{hidr}} \quad [3.3]$$

Donde:

$\rho_s$  = Densidad aparente en seco

$M_{seca}$  = Masa de la probeta del mortero endurecido secado en estufa, en kilogramos

$M_{sat}$  = Masa de la probeta saturada del mortero endurecido, en kilogramos

$M_{hidr}$  = Masa aparente de la probeta saturada del mortero endurecido sumergido en agua, en kilogramos

### 3.5.3 *Análisis del coeficiente de absorción de agua por capilaridad*

El análisis del coeficiente de absorción de agua por capilaridad del mortero endurecido se lleva a cabo siguiendo la norma UNE EN 1015-18 (UNE EN 1015-18:2003), esta norma tiene como fin especificar un método de ensayo para determinar el coeficiente de absorción de agua por capilaridad de los morteros endurecidos que contienen conglomerantes minerales, áridos normales y ligeros.

El coeficiente de absorción de agua por capilaridad se determina en probetas de mortero prismáticas, en las condiciones prescritas, a la presión atmosférica. Después del secado hasta masa constante, una cara de la probeta se sumerge entre 5 mm y 10 mm de agua durante un periodo de tiempo específico. A continuación, se determina el aumento de masa.

Las probetas se secan en una estufa con ventilación a la temperatura de  $(60 \pm 5) ^\circ\text{C}$  hasta conseguir masa constante. Durante el proceso de secado, que dura 24 horas, la pérdida de masa es igual o menor del 0.2 % de la masa total.



Las probetas resultantes del ensayo a flexión se colocan en una bandeja, con las caras rotas (superficie de rotura) de los prismas vueltas hacia abajo como se muestran en la Figura 3.9, para evitar la absorción por los laterales de las probetas se empleó una cera para hacer un recubrimiento impermeable sobre las paredes de la misma, la probeta apoyada sobre los cuatro soportes se colocó de tal forma que la cara rota no entre en contacto con la superficie del recipiente, las probetas deben de mantenerse a una distancia de entre 5 mm y 10 mm del fondo de la bandeja. La colocación de las probetas en el agua se debe hacer con cuidado ya que se tiene que evitar que se quede aire bajo éstas, lo que impediría la absorción homogénea por toda la superficie.



Figura 3.9. – Ensayo de Absorción

Se retiran las probetas después de 10 min, se elimina el excedente de agua superficial con un paño, se pesan las probetas (M1) y se retiran, inmediatamente, del recipiente. Se repite el mismo procedimiento después de 90 min y se pesan (M2).

El coeficiente de absorción de agua se calcula por media de la siguiente expresión:

$$\text{Coeficiente de Absorción} \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}} \right) = C = 0,1 * (M2 - M1) \quad [3.4]$$

Donde:

$$C = \text{Coeficiente de Absorción} \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}} \right)$$

M1 = Masa de las probetas tras 10 min (kg)

M2 = Masa de las probetas tras 90 min (kg)

### 3.6 Caracterización mecánica de los morteros

#### 3.6.1 Ensayo de resistencia a flexión

La determinación de la resistencia a flexión del mortero endurecido se realiza, según la norma UNE-EN 1015-11 (UNE EN 1015-11:2000/A1:2007). Esta norma describe un método de ensayo para determinar la resistencia a flexión de probetas enmoldadas de mortero. La resistencia a flexión de un mortero se determina aplicando

una carga en tres puntos de los prismas enmoldadas de mortero endurecido, hasta su rotura.

Para el cálculo de la resistencia mecánica a flexión se empleó la prensa del Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales que se indica en la Figura 3.10 de la universidad de Jaén, modelo MTS 810, Material Testing Systems, la carga se aplica sin aceleraciones bruscas, a una velocidad uniforme comprendida entre los 10 N/s y los 50 N/s, de tal modo que la rotura se produzca entre los 30 s y los 90 s. La carga aplicada, en N se registra. En la figura 3.10 también se especifica la distancia entre apoyos.

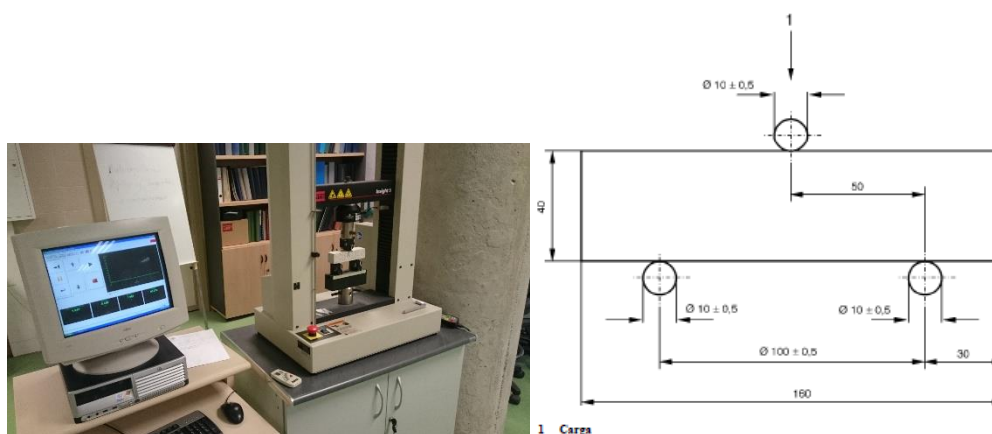


Figura 3.10. – Ensayo de flexión y distancia entre apoyos

La resistencia a flexión se calcula empleando la siguiente expresión:

$$\text{Resistencia a flexión} = f = 1,5 * \frac{F * L}{b * d^2} \quad [3.5]$$

Donde:

F = es la carga máxima aplicada a la probeta, en newtones (N)

L = es la distancia entre los ejes de los rodillos de apoyo, en milímetros (mm)

b = es el ancho de la probeta, en milímetros (mm)

d = es el grosor de la probeta, en milímetros (mm)

f = es la resistencia a flexión en N/mm<sup>2</sup>

### 3.6.2 Ensayo de resistencia a compresión

Determinación de la resistencia a compresión del mortero endurecido se realizó, según la norma UNE EN 1015-11 (UNE EN 1015-11:2000/A1:2007), que describe un

método de ensayo para determinar la resistencia a compresión de probetas enmoldadas de mortero.

Para el cálculo de la resistencia mecánica a la compresión de las probetas se utilizó una prensa del Laboratorio del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la universidad de Jaén, modelo MTS 810, Material Testing Systems, El ensayo a compresión programaremos una velocidad de  $2400 \pm 200$  N/s hasta alcanzar la rotura de la probeta.

La resistencia se calcula dividiendo la carga máxima soportada por la probeta por la sección del soporte utilizado que es de  $16 \text{ cm}^2$ .



Figura 3.11. – Ensayo de compresión

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de las materias primas

#### 4.1.1 *pH, densidad relativa y superficie específica*

En la Tabla 4.1 se recogen los valores obtenidos de pH, superficie específica y densidad relativa de las materias primas, cemento Portland (CP), cenizas volantes de orujillo (CV) y Geosilex (GX)

Los valores elevados de pH favorecen la reacción puzolánica entre la sílice de las cenizas y la cal del Geosilex. Las CV presentan un pH básico de 10,7 siendo ligeramente inferior al valor de pH de la fuente de cal, Geosilex y del CP.

| Muestra | pH   | Densidad relativa $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ | Superficie específica $\left(\frac{cm^2}{g}\right)$ |
|---------|------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| CP      | 11,8 | 2.840                                           | 3.670                                               |
| GX      | 12,5 | 2.378                                           | 6.224                                               |
| CV      | 10,7 | 2.760                                           | 4.224                                               |

Tabla 4.1. – Valores de pH, Superficie específica y densidad relativa de las materias primas

La superficie específica genera una acción favorable en la reactividad. Los valores de la superficie específica de los residuos obtenidos por el método Blaine (Cebrian & Pisonero, 1971) indican que el Geosilex, seguido de las cenizas volantes presentan mayores áreas superficiales. El cemento Portland presenta un valor ligeramente inferior de superficie específica. Al igual que el pH, los elevados valores de superficie específica propician una mayor actividad puzolánica entre la sílice de las cenizas y la cal del Geosilex y el cemento. Los valores obtenidos de densidad relativa utilizando el frasco volumétrico de Le Chatelier indican una mayor densidad de las cenizas volantes (CV) con respecto al cemento Portland (CP) y el Geosilex (GX).

#### 4.1.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición química de las materias primas determinada por FRX se muestra en la Tabla 4.2. El cemento Portland está constituido principalmente por CaO (58,3 %) y de SiO<sub>2</sub> (21,3 %) conteniendo además Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,9 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,9 %) y SO<sub>3</sub> (4,0 %). Las cenizas volantes de orujillo son muy ricas en potasio (43,2 %) y en menor media en sílice (11,8 %) y óxido de calcio (10,32 %). Las cenizas presentan cantidades similares en SO<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,6-2,5 %). El contenido en cloro es del 2,29 %. El alto contenido en K<sub>2</sub>O se debe a que es el componente principal del orujo usado como combustible. La pérdida por ignición indica un alto contenido en materia orgánica (5,1 %), carbonatos (31,2 %) o fases hidratadas, así como la descomposición de compuestos inorgánicos, con un 3,6 % de SO<sub>3</sub>. El residuo Geosilex está constituido principalmente por CaO (67,2 %), teniendo una pérdida de ignición elevada del 27,7 %, debido a su fácil carbonatación.

| Contenido en óxidos (%)        | CP    | CV    | GX    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 21,33 | 11,83 | 1,93  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,89  | 2,54  | 1,13  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,87  | 1,27  | 0,12  |
| CaO                            | 58,32 | 10,32 | 67,16 |
| MgO                            | 1,39  | 3,06  | 0,09  |
| MnO                            | 0,06  | -     | -     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,91  | -     | -     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,88  | 43,15 | -     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,43  | 0,11  | 0,04  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,08  | 3,01  | 0,01  |
| SO <sub>3</sub>                | 4,03  | 3,64  | 1,62  |
| ZnO                            | 0,08  | 0,04  | -     |
| Cl                             | 0,08  | 2,29  | 0,03  |
| LOI                            | 2,61  | 1     | 27,76 |

Tabla 4.2. Composición química del CP y de los residuos cenizas volantes de orujillo y geosilex

#### 4.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

En el patrón de difracción del cemento Portland (Figura 4.1.) se observan los picos de difracción de silicato tricálcico o alita (C<sub>3</sub>S) y silicato dicálcico o belita (C<sub>2</sub>S), presentando en menor proporción aluminato tricálcico, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>A) y aluminoferrita tetracálcica 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>AF). La caracterización mineralógica de las cenizas volantes de orujillo (Figura 4.2.), muestra la presencia de, silvita (KCl), sulfato de potasio K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (arcanite), dolomita y silicato de calcio (larnita). Las fases ricas en potasio se debe a que el tipo de combustible empleado orujillo es rico en estos álcalis. La fase silvita se forma durante el proceso de condensación de los gases ricos en K y Cl, cuando se disminuye la temperatura para extraer las cenizas por debajo de 770 °C que es el punto de fusión de esta fase. El patrón de DRX del residuo Geosilex (Figura 4.3.) indica que el residuo está constituido principalmente por Portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), observándose también pequeños picos de difracción del carbonato de calcio, indicando que el residuo se ha carbonatado.

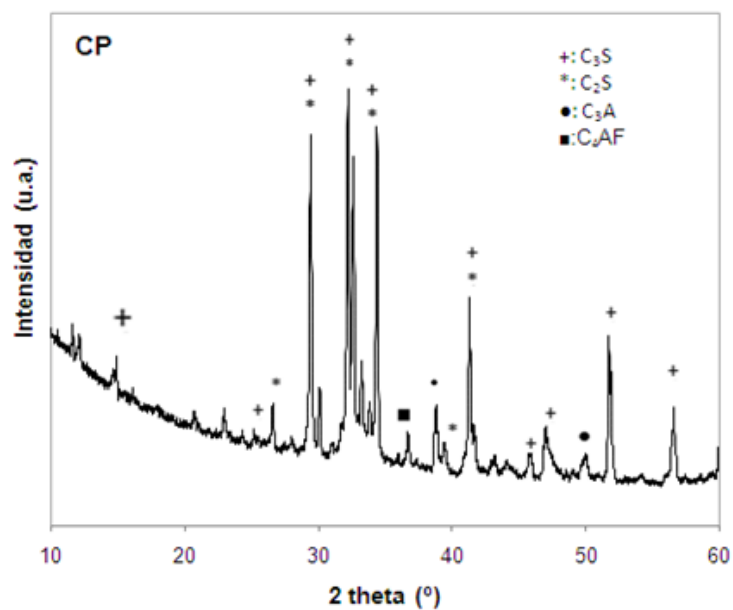


Figura 4.1. – Patrón de difracción del cemento Portland

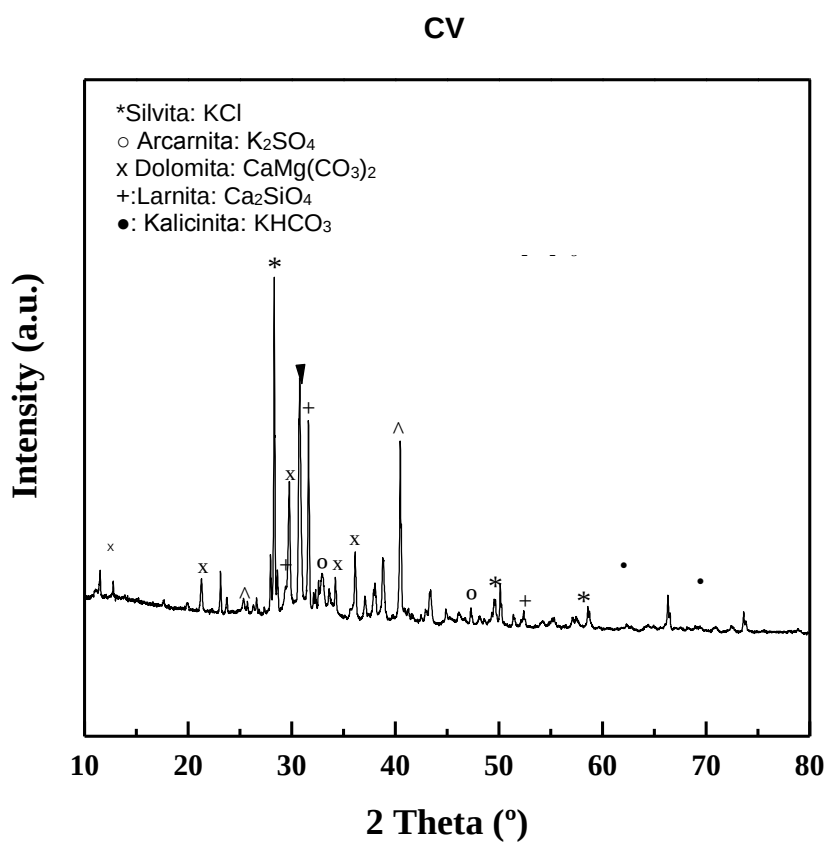


Figura 4.2. - Caracterización mineralógica de las cenizas volantes de orujillo

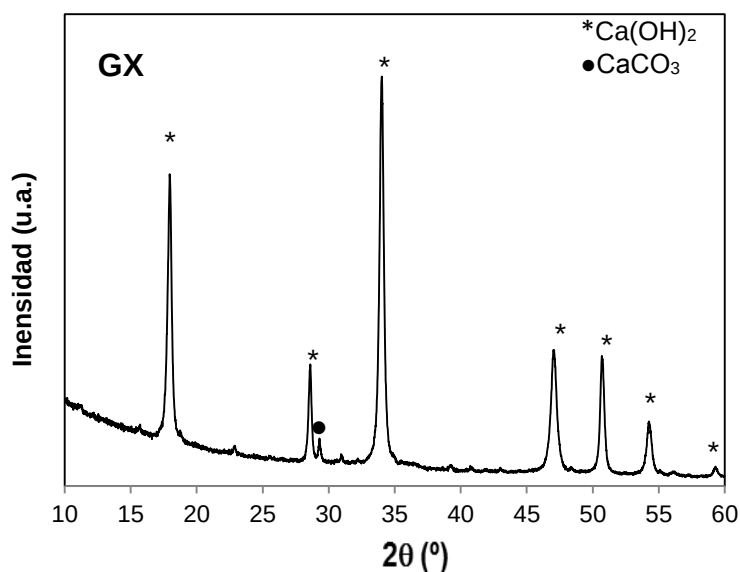


Figura 4.3. - DRX del residuo geosilex

#### 4.1.4 Distribución de tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula de las cenizas volantes (CV), del Geosilex (GX) y del cemento Portland (CP) se muestra en la Figura 4.4. Los tamaños de partícula del CP y del Geosilex son más finos que los de las CV, como muestra el tamaño medio de partícula, D50, que indica 10,64  $\mu\text{m}$  para el CP, 21,8  $\mu\text{m}$  para el Geosilex y 64  $\mu\text{m}$  para las cenizas volantes de orujillo. El porcentaje de partículas finas (<2 mm) varía desde el 1,52 % en volumen para las CV, el 4,35 % en volumen para el GX y el 11,95 % en volumen para el CP como se muestra en la Tabla 4.2. Las cenizas de orujillo están constituidas fundamentalmente por partículas del tamaño de la arena y del limo, el GX está formado por un 74,68 % de partículas del tamaño de la arena y un 20,97 % de partículas de tamaño de limo mientras que el CP está constituido principalmente por partículas del tamaño de la arena (86,3 %). El tamaño de partícula influye en la actividad puzolánica debido al aumento de la superficie de las partículas y a la velocidad de la reacción hidráulica (Restrepo et al.,2006).

| Distribución del tamaño de partícula (mm) | CP (% Part.) | CV (%Part.) | GX (%Part.) |
|-------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| Contenido en arcilla (<0,002)             | 11,95        | 1,52        | 4,35        |
| Contenido en arena(0,002 – 0,063)         | 86,30        | 55,33       | 74,68       |
| Contenido en limo (0,063 – 2)             | 1,75         | 43,16       | 20,97       |

Tabla 4.3. – Distribución del tamaño de partícula de las cenizas volantes de orujillo, el Geosilex y el cemento Portland

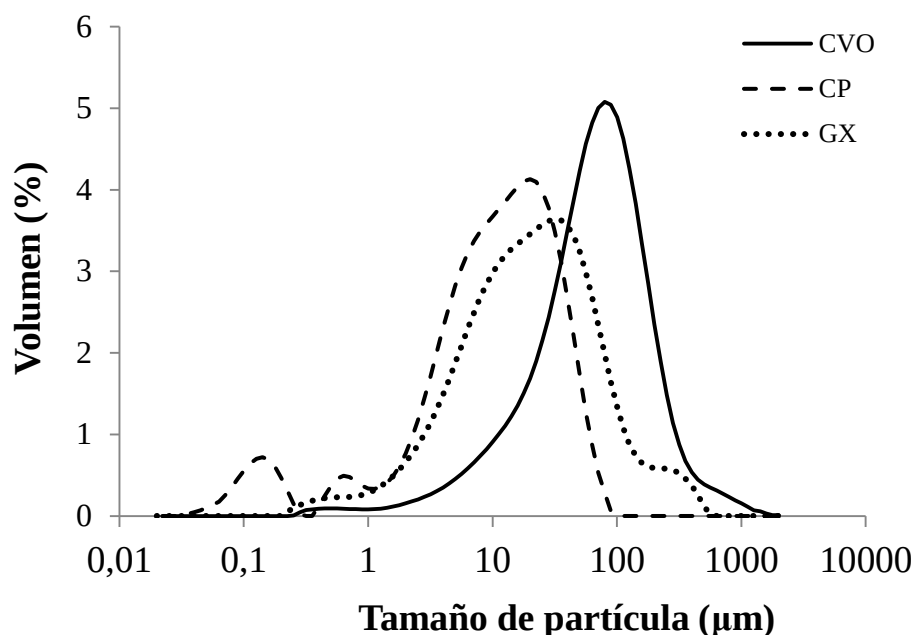


Figura 4.4. – Distribución del tamaño de partícula de las cenizas volantes de orujillo, Geosilex y cemento Portland

## 4.2 Caracterización de las pastas

### 4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 4.5. y figura 4.6 se observan los difractogramas de la muestra control y de los pastas conteniendo distintas proporciones de residuo cenizas volantes de orujillo y Geosilex en una relación CV/GX=1 y CV/GX=2, respectivamente. En el difractograma de la muestra control, conteniendo sólo cemento Portland, se observan los picos de difracción que corresponden a los productos de hidratación del cemento Portland, tales como el hidróxido de cálcico y la etringita. También se aprecian picos de difracción debido a la presencia de silicatos tricálcicos y bicálcicos ( $C_3S$  y  $C_2S$ ) procedentes del cemento sin hidratar y la presencia de calcita. El pico más intenso corresponde al hidróxido cálcico altamente cristalino, mientras que no se observa el



gel de silicato cálcico hidratado debido a la naturaleza no cristalina de este compuesto, sin embargo su presencia es observada por FTIR.

La sustitución de CP por cenizas, 20-60 % de sustitución de cemento Portland por cenizas volantes de orujillo y geosilex en las proporción 1:1 y 2:1, modifica ligeramente las fases cristalinas presentes en las pastas, así como la intensidad de los picos de difracción, mostrando los difractogramas pequeñas modificaciones con respecto al patrón conteniendo sólo cemento Portland. Los difractogramas de las pastas conteniendo el 20 % de residuos (80CP-20R) son muy similares a los difractogramas de la pasta patrón, observándose más diferencias en la intensidad de los picos de difracción cuando se adicionan mayores cantidades de residuos. Cuando se producen mayores incorporaciones de residuo, 40 y 60 %, independientemente de la relación CA/Geosilex, disminuye la intensidad de los picos de difracción correspondientes al hidróxido cálcico, indicando que el hidróxido cálcico producido en la reacción de hidratación del cemento Portland y el proporcionado por el residuo Geosilex, reacciona con los aluminosilicatos presentes en las cenizas en presencia de agua dando lugar a componentes cementantes, silicatos de cálcicos hidratados. Además a medida que se incorporan cantidades crecientes de residuos, cenizas volantes de orujillo y Geosilex aparecen picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas no reactivas presentes en las cenizas como silvita, dolomita, kalicinita y el fosfato de potasio ( $K_3H_2P_3O_{10}H_2O$ ). Además se observa un ligero incremento en el contenido en carbonato cálcico.

## Leyenda:

H: Hidróxido cálcico  
C: calcita  
E: Etringita  
CS: silicato cálcico  
K:  $\text{KH}(\text{CO}_3)$   
PH:  $\text{K}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{H}_2\text{O}$   
S: KCl  
D: Dolomita

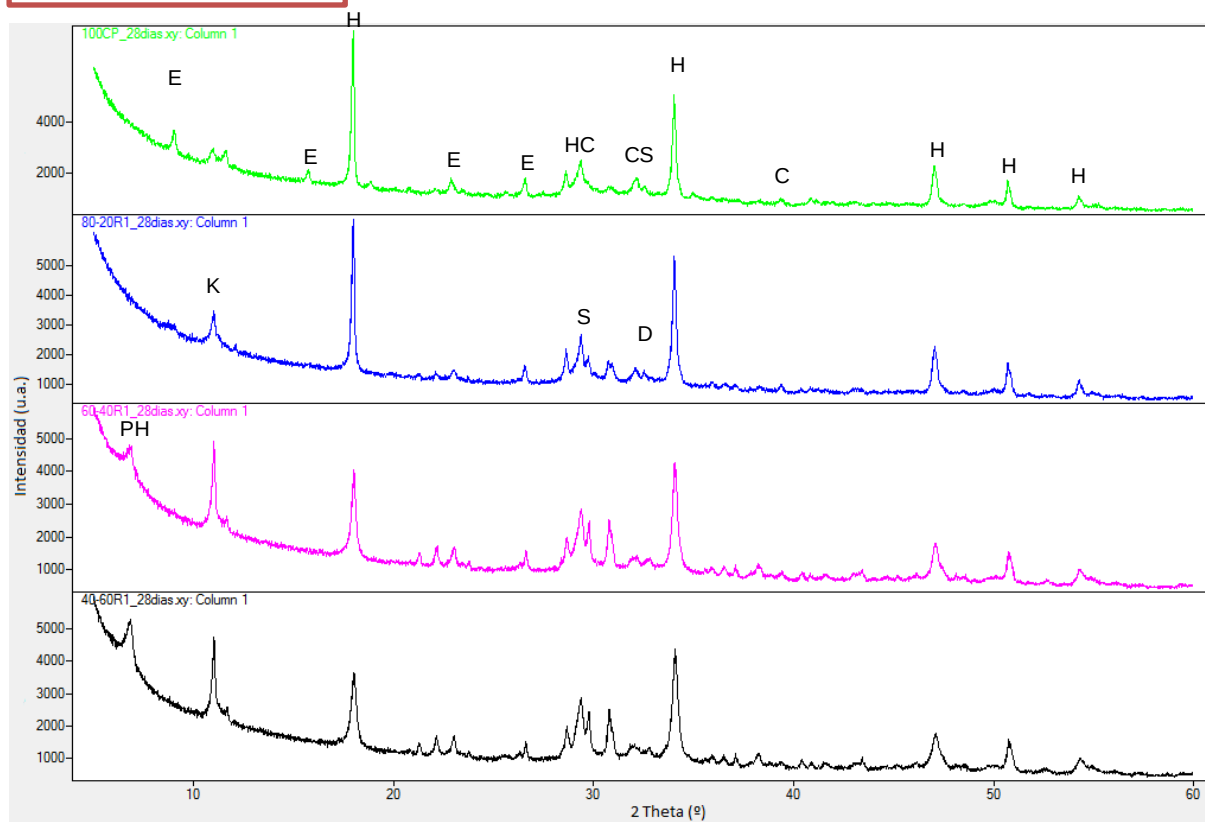


Figura 4.5. - Difracción de rayos-X de las muestras xCP- y R1 tras 28 días de curado.

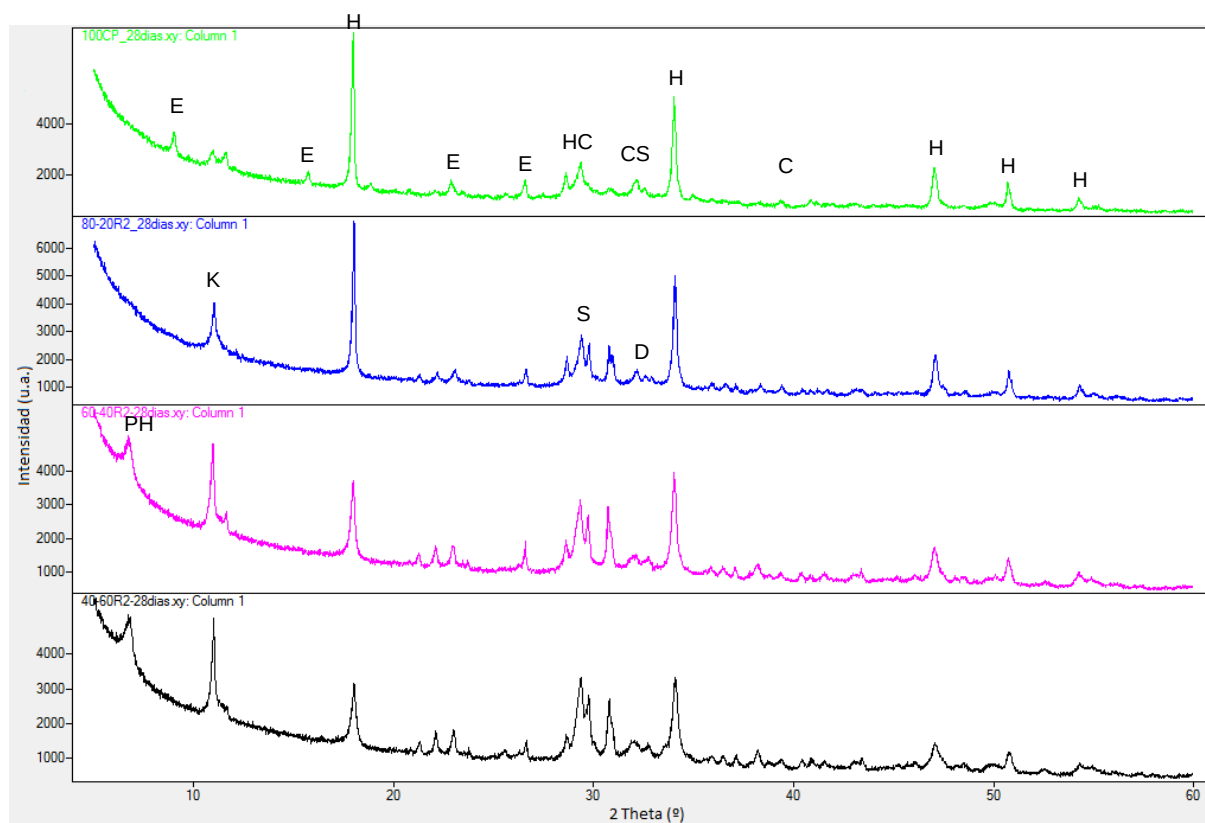


Figura 4.6. - Difracción de rayos-X de las muestras xCP- y R2 tras 28 días de curado.

En cuanto a la influencia del tiempo de curado, en la pasta control (Figura 4.7.) y en las pastas conteniendo residuos independientemente de la relación CV/GX (Figura 4.8 y 4.9), se observan pequeñas variaciones a medida que incrementa el tiempo de curado de 7 a 90 días. Se puede observar una ligera mayor intensidad de los picos de difracción correspondientes al hidróxido cálcico, disminuyendo ligeramente los picos de difracción de los silicatos de calcio, indicando una mayor progresión de la reacción de hidratación. Además se observa un ligero incremento del pico de difracción correspondiente al  $\text{CaCO}_3$ , debido probablemente a que parte del calcio de los silicatos cálcicos puede haber reaccionado con el  $\text{CO}_2$  del aire presentando las pastas una mayor carbonatación superficial con el tiempo de curado. En las pastas conteniendo residuos se observa además las fases cristalinas presentes en el residuo cenizas volantes de orujillo no reactivas.

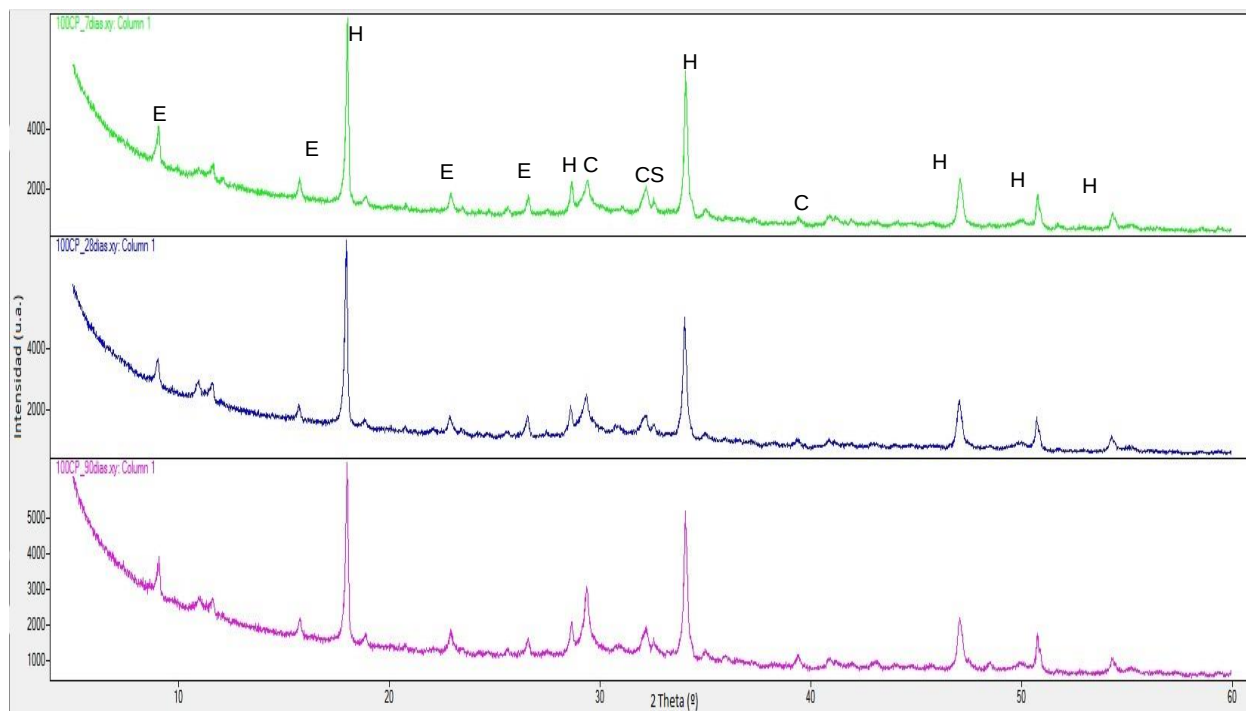


Figura 4.7. - Difracción de rayos-X de la pasta 100 CP tras 7, 28 y 90 días de curado.

Figura 4.8. - DRX de la pasta 60CP - 40 R1 tras 7, 28 y 90 días de curado

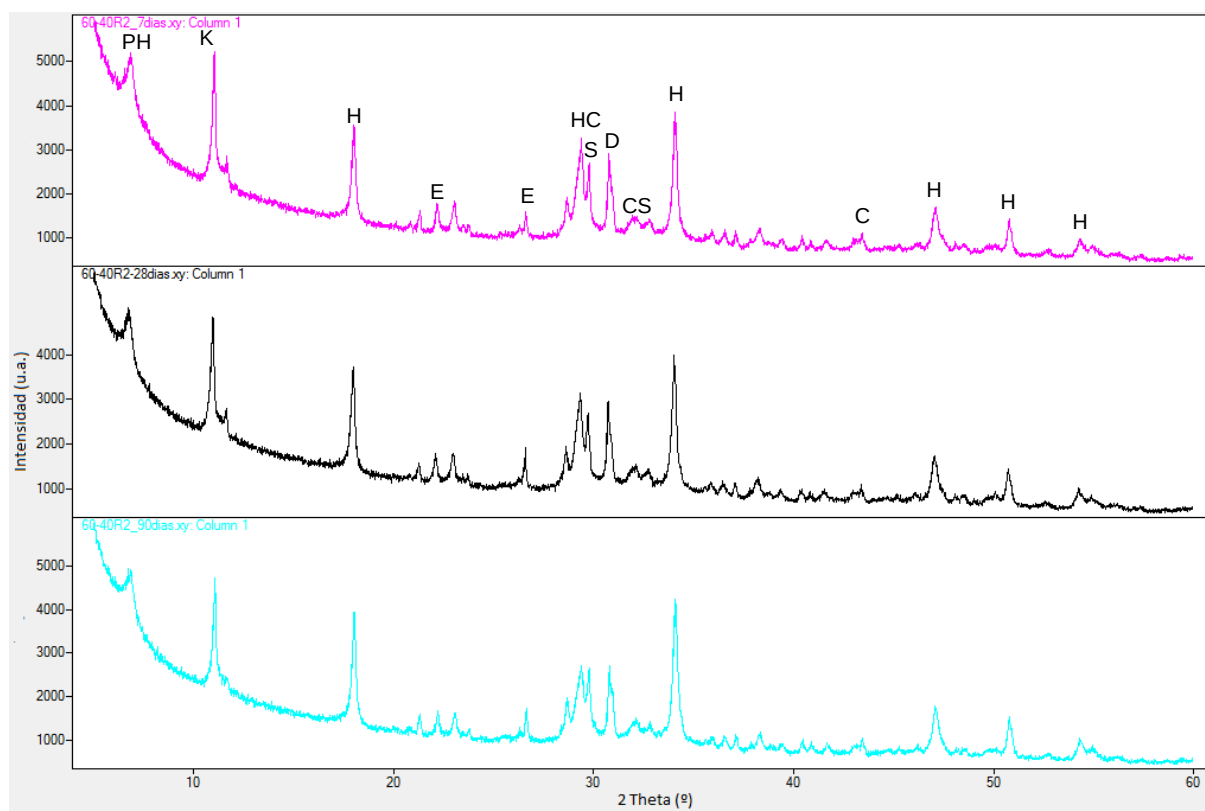


Figura 4.9. - DRX de la pasta 60CP-40R2 tras 7, 28 y 90 días de curado

En cuanto a la influencia de la relación CV/GX (Figura 4.10), se observa que las fases cristalinas presentes en la pasta y la intensidad de los picos no se modifican con la relación CV/GX.

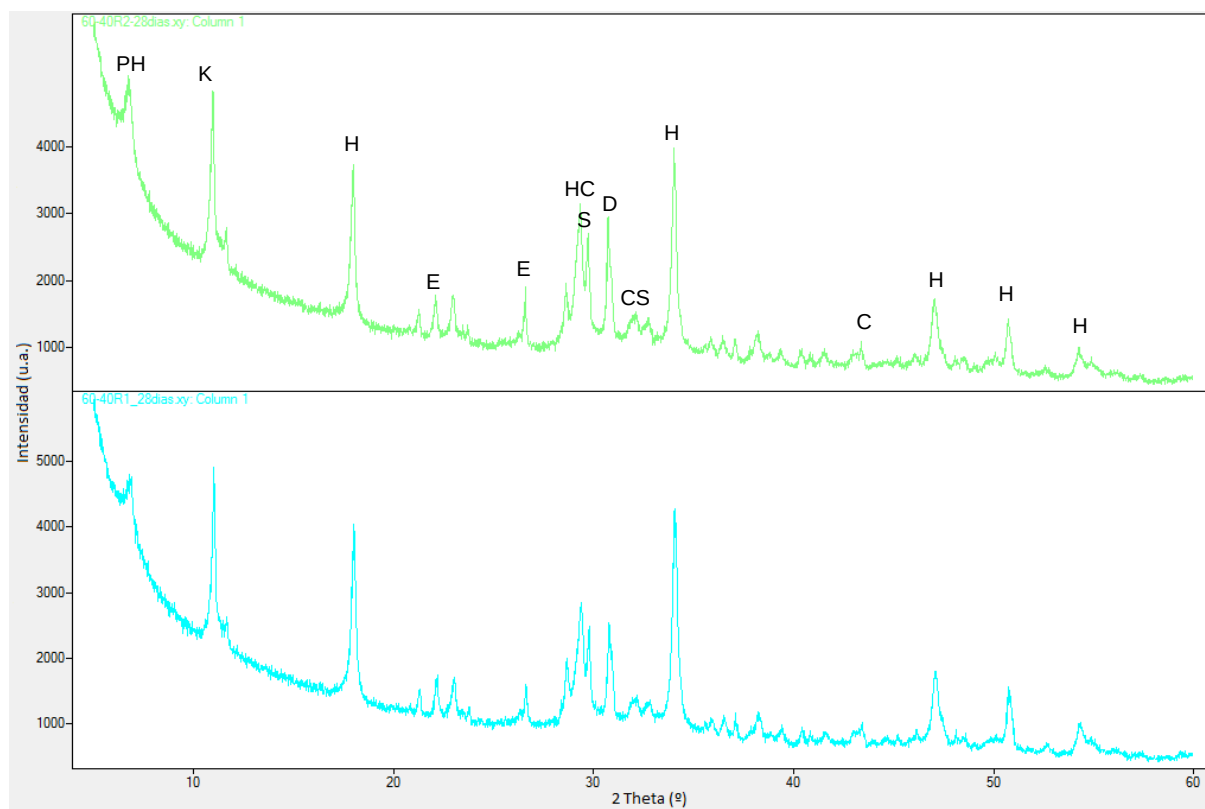


Figura 4.10. DRX de las pastas 60-40 R1 y 60-40R2 tras 28 días de curado.

#### 4.2.2. Análisis por espectroscopía IR (FTIR)

El análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) permite hacer un estudio cuantitativo y cualitativo de los grupos funcionales existentes en el material. Se puede observar el proceso de hidratación de las pastas, las reacciones que suceden en función de los diferentes aditivos, conocer las diferentes fases del proceso y conocer la cristalinidad de los productos de hidratación.

En la Tabla 4.4. se presentan las posibles asignaciones para las diferentes bandas encontradas en los espectros que se verán a continuación, siendo  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  distintos modos vibracionales. (Ylmén et al, 2009)

| Longitudes de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Asignación posible                   |
|----------------------------------------|--------------------------------------|
| 656-658                                | $\nu_4$ del SiO <sub>4</sub>         |
| 714                                    | $\nu_4$ del CO <sub>3</sub>          |
| 847-848                                | Al-O, Al-OH                          |
| 877-878                                | $\nu_2$ del CO <sub>3</sub>          |
| 1011-1080                              | Sílice polimerizada                  |
| 1100-1200                              | $\nu_2$ del SO <sub>4</sub>          |
| 1200-1202                              | Singenita, thenardita                |
| 1400-1500                              | CO <sub>3</sub>                      |
| 1620-1624                              | $\nu_2$ del agua en los sulfatos     |
| 1640-1650                              | $\nu_2$ del H <sub>2</sub> O         |
| 1682-1684                              | $\nu_2$ del agua en los sulfatos     |
| 1795-1796                              | CaCO <sub>3</sub>                    |
| 2513-2514                              | CaCO <sub>3</sub>                    |
| 2875-2879                              | CaCO <sub>3</sub>                    |
| 2983-2984                              | CaCO <sub>3</sub>                    |
| 3319-3327                              | Singenita, thenardita                |
| 3398-3408                              | $\nu_3$ del agua en los capilares    |
| 3457                                   | $\nu_1 + \nu_3$ del H <sub>2</sub> O |
| 3554                                   | $\nu_3$ del agua en el yeso          |
| 3611                                   | Sulfato de calcio anhidro            |
| 3641-3644                              | Ca(OH) <sub>2</sub>                  |

Tabla 4.4. - Asignación de las longitudes de onda de la espectroscopia

En las Figuras 4.11 y 4.13 se pueden observar los espectros FTIR de las pastas patrón conteniendo sólo cemento Portland, y de la pasta 60 - 40 R1 y 60 - 40 R2 en función del tiempo de curado. En los espectros se observan las bandas características del yeso, el carbonato de calcio, el hidróxido de calcio, el silicato de calcio hidratado y la etringita. En la región de 3800-3000 cm<sup>-1</sup> se observa un pico centrado a aproximadamente 3642-3646 cm<sup>-1</sup> y una banda muy ancha centrada a aproximadamente 3388-3402 cm<sup>-1</sup> 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 (Ca(OH)<sub>2</sub>), 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 (CSH) formado durante la hidratación del cemento Portland.

La segunda región, entre  $1800$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$ , muestra la presencia de una pequeña banda centrada a  $1792\text{ cm}^{-1}$  y una banda intensa centrada a  $1415\text{ cm}^{-1}$  asignadas a los modos de vibración simétricos y asimétricos del  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , que confirma la presencia de carbonatos, siendo ésta más intensa a los 90 días de curado indicando una mayor carbonatación de las pastas con el tiempo de curado de acuerdo con los datos de DRX.

La tercera región, entre  $1200$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , se observa una banda ancha centrada a  $950\text{--}935\text{ cm}^{-1}$  característica de los modos de estiramiento del Si—O que indica la formación de gel CSH, esta banda es tanto más intensa en las pastas patrón a medida que incrementa el tiempo de curado, indicando un avance del proceso de hidratación de la pasta, siendo este incremento más ligero en las pastas que incorporan residuos. Se observan además la banda característica de los sulfatos centrada a aproximadamente  $1110\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  de los sulfatos. Las bandas centradas a  $876\text{ cm}^{-1}$  y  $712\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los picos secundarios de la vibración de flexión de los carbonatos. La banda centrada a  $418\text{ cm}^{-1}$  podría ser debida a la vibración de estiramiento Si-O y Al-O de los grupos de silicato y aluminato [Rai y Singh, 2005].

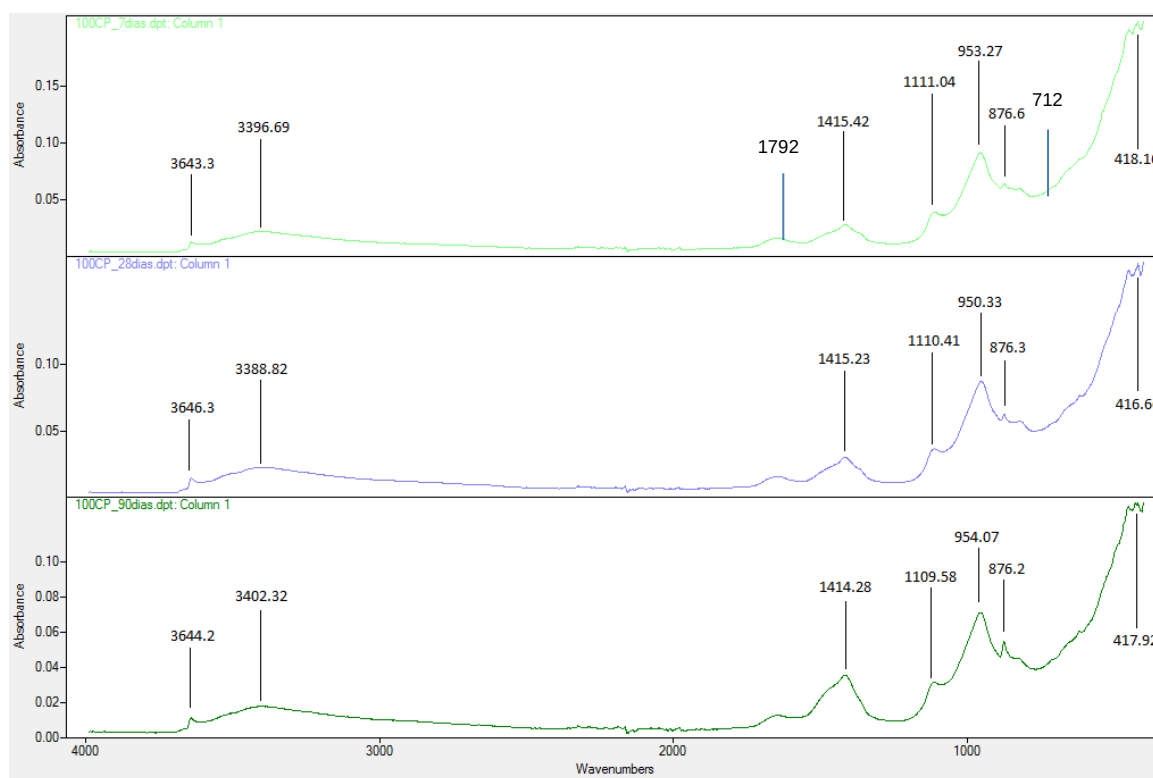


Figura 4.11. - Espectroscopia infrarroja de la pasta CP100 tras 7, 28 y 90 días de curado

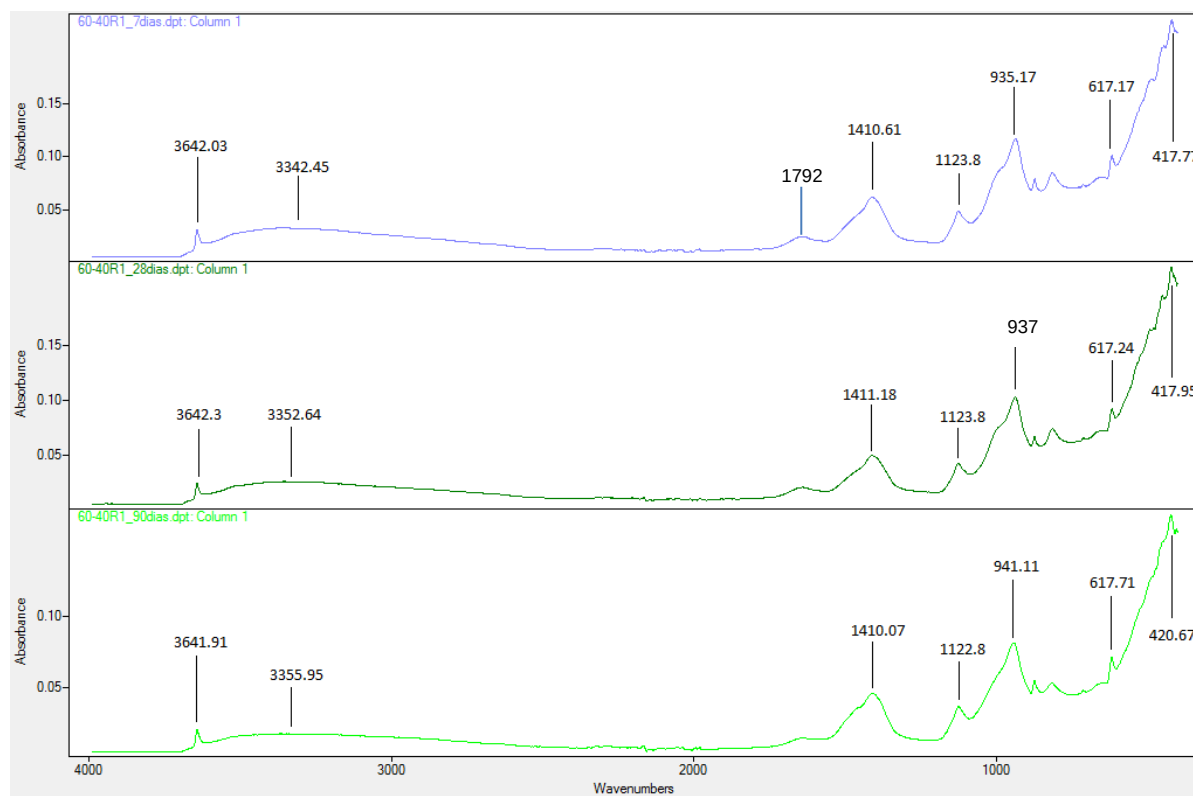


Figura 4.12. - Espectroscopia infrarroja de la pasta 60CP-40R1 tras 7, 28 y 90 días de curado

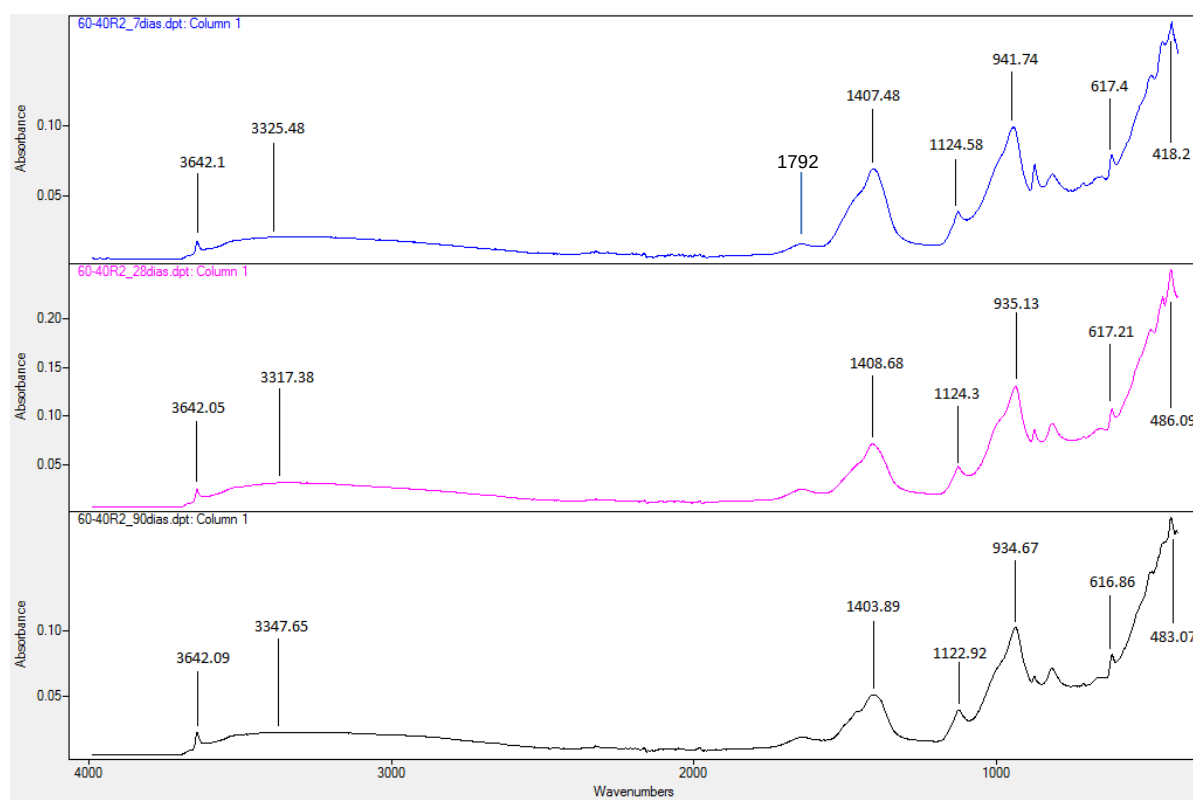


Figura 4.13. - Espectroscopia infrarroja de la pasta 60CP-40R2 tras 7, 28 y 90 días de curado



La hidratación del cemento Portland cambia con el tiempo de curado. Cuando el cemento se mezcla con el agua se forma  $\text{Ca(OH)}_2$ , etringita y comienza la hidratación del silicato tricálcico. Los productos de hidratación, silicato de calcio hidratado, etringita y  $\text{Ca(OH)}_2$  crecen hasta estar en contacto los unos con los otros. Al estar en contacto los productos de hidratación, la pasta pierde movilidad, perdiendo también su comportamiento plástico y comenzando a comportarse como un sólido (fraguado de la pasta). En este periodo predomina la hidratación del silicato tricálcico observándose una producción importante de silicato de calcio hidratado y  $\text{Ca(OH)}_2$ . Una vez la pasta ha fraguado, comienza el endurecimiento de la misma. Se termina de consumir el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) presente en el cemento y la etringita se transforma en monosulfatos, que tienen mayor densidad. Mientras tanto el silicato tricálcico continúa hidratándose aumentando el contenido de silicato de calcio hidratado en la pasta endurecida. Una vez endurecida la pasta, comienza un proceso difusivo, por lo que el proceso desacelera. La hidratación continúa pero de forma más lenta.

En los espectros FTIR de las pastas que incorporan residuos independientemente de la relación CV/GX se observan como se ha indicado las bandas principales del cemento hidratado pero con diferentes intensidades para el hidróxido cálcio, el gel CSH y la calcita. No existen grandes diferencias entre los espectros de las pastas de cemento y los obtenidos al sustituir parte del cemento por cenizas volantes de orujillo y Geosilex, observándose prácticamente los mismos productos de hidratación. Los espectros de las pastas 80CP-20R son muy similares a los espectros de las pastas control. A medida que se incrementa el contenido en residuo se observan mayores diferencias fundamentalmente en las pastas 60CP-40R1 y 40CP-60R2. Se observa un ligero incremento de las bandas características de los modos de vibración del  $(\text{CO}_3)^{2-}$  centradas a aproximadamente  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ , a medida que se incrementa el contenido en cenizas volantes de orujillo/geosilex en las pastas, indicando una mayor carbonatación de estas pastas. Las bandas centradas a aproximadamente  $1110\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  de los sulfatos y la banda centrada a aproximadamente a  $960\text{ cm}^{-1}$  característica de los modos de estiramiento del Si—O que provienen del gel CHS y de las cenizas aumentan ligeramente, siendo ligeramente más intensa en las pastas con mayor contenido en residuos. La banda centrada a aproximadamente  $440\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones producidas por los estiramientos Si—O y Al—O de los grupos de aluminato y silicato,

apenas se modifica a medida que se incorporan cantidades crecientes de cenizas. Además en las pastas 60CP-40R y 40CP-60R se observa una banda pequeña centrada aproximadamente a  $645\text{ cm}^{-1}$  que podría ser asignado a los modos de flexión secundaria del grupo Si-O.

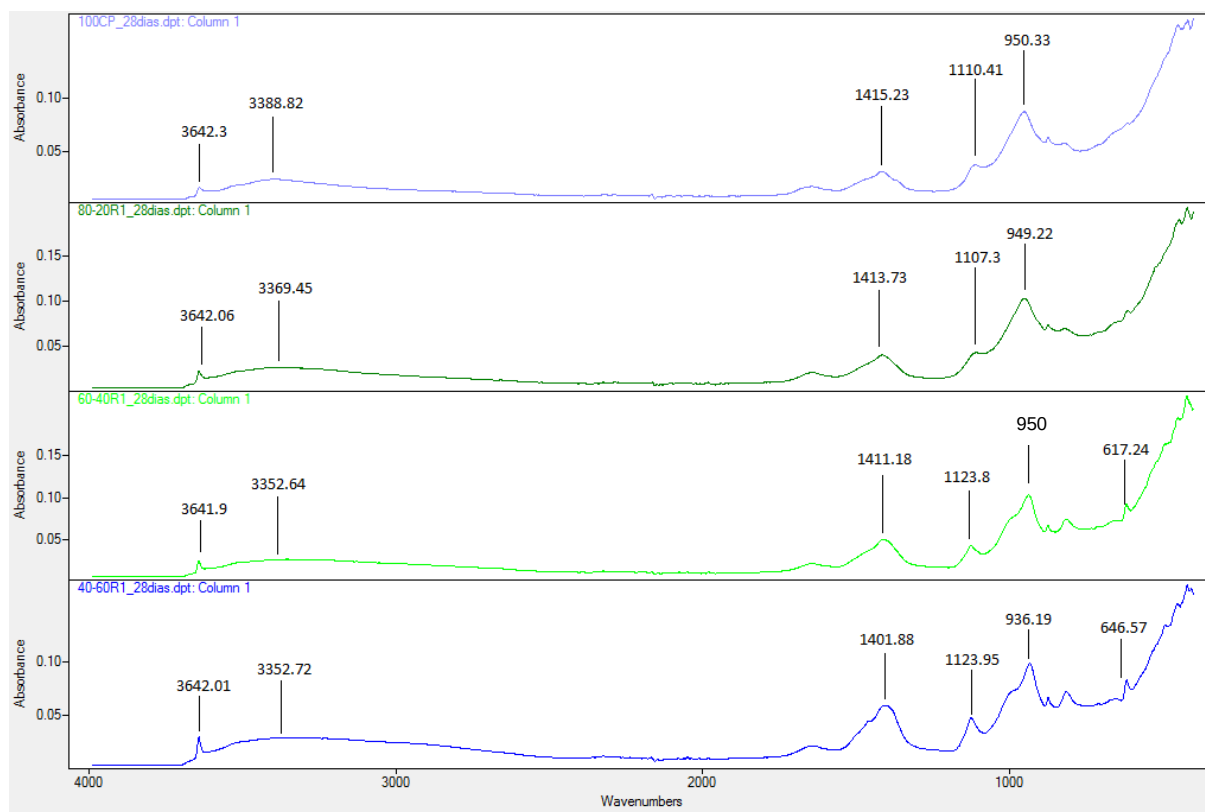


Figura 4.14. - Espectroscopía infrarroja de la pastas xCP-yR1 tras 28 días de curado

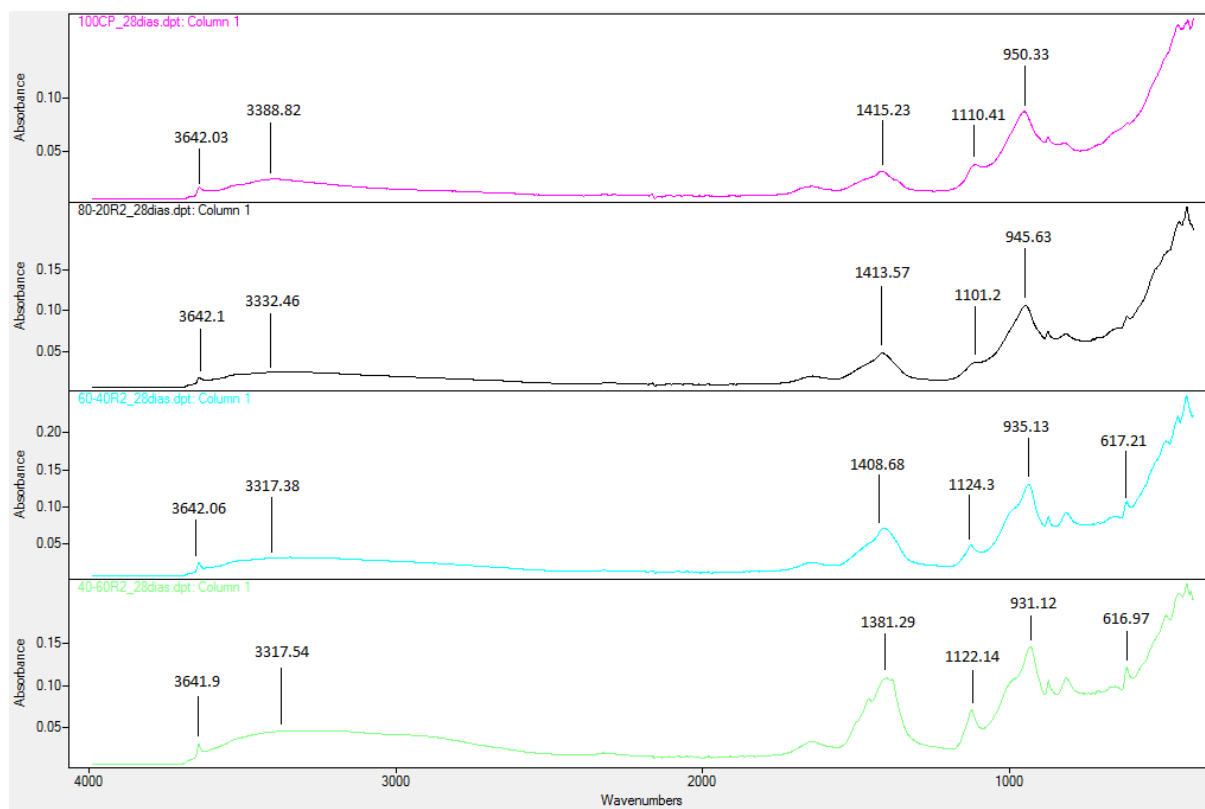


Figura 4.15. - Espectroscopia infrarroja de la pastas xCP-yR2 tras 28 días de curado

En la figura 4.16. se presentan los espectros FTIR de las pastas 60-40R1 y 60-40R2 tras 28 días de curado. Se puede observar que no hay modificaciones en las bandas en función de la relación CV/GX como indican los datos de DRX.

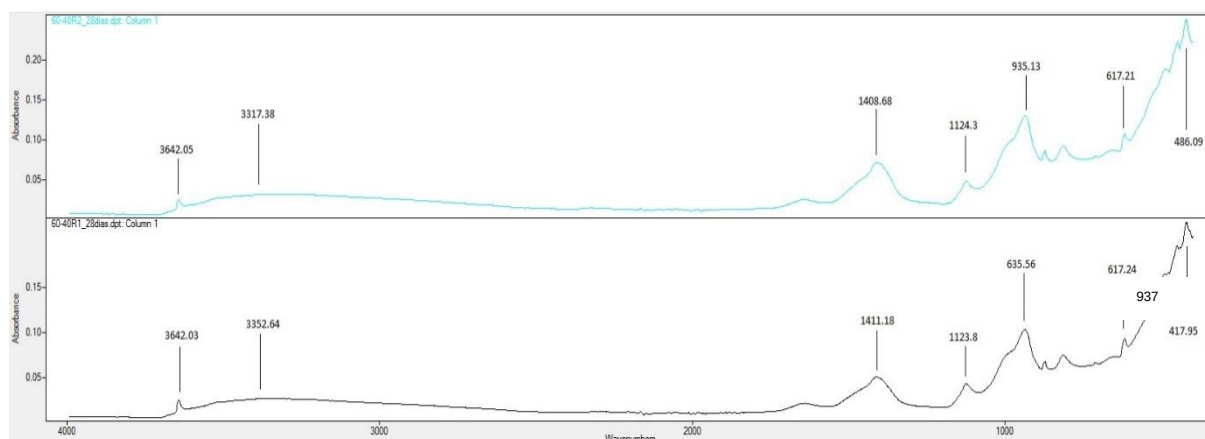


Figura 4.16. Espectroscopia infrarroja de la pastas 60CP-40R1 y 60CP-40R2 tras 28 días de curado

### 4.3 Caracterización física y mecánica de los morteros

#### 4.3.1 Resumen de resultados

En la Tabla 4.3 se muestran los valores medios de cada conjunto de probetas con las mismas proporciones obtenidos de los distintos ensayos, a los tiempos de curado de 7 y 28 días.

|                                                           | 100 CP    |            | 80 – 20 R1 |            | 80 – 20 R2 |            | 60 – 40 R1 |            | 60 – 40 R2 |            | 40 – 60 R1 |            | 40 – 60 R2 |            |
|-----------------------------------------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                                           | 7<br>Días | 28<br>Días | 7<br>Días  | 28<br>Días | 7<br>Días  | 28<br>Días | 7<br>Días  | 28<br>Días | 7<br>Días  | 28<br>Días | 7<br>Días  | 28<br>Días | 7<br>Días  | 28<br>Días |
| Carga máxima a compresión (kN)                            | 65,7      | 72,2       | 25,3       | 40,6       | 32,1       | 15,7       | 13,7       | 30,6       | 10,4       | 12,2       | 12,2       | 12,8       | 9,3        | 9,7        |
| Carga máxima a flexión (N)                                | 3,6       | 4,4        | 1,9        | 3,0        | 2,3        | 1,6        | 1,1        | 2,6        | 0,9        | 0,9        | 0,9        | 0,9        | 0,5        | 0,6        |
| Resistencia a compresión (MPa)                            | 41,1      | 45,2       | 15,8       | 25,4       | 20,1       | 9,8        | 8,6        | 19,2       | 6,5        | 7,6        | 7,6        | 8,0        | 5,8        | 6,1        |
| Resistencia a flexión (MPa)                               | 8,2       | 10,3       | 4,4        | 6,9        | 5,2        | 3,6        | 2,5        | 5,8        | 2,1        | 9,2        | 1,9        | 2,1        | 1,1        | 1,3        |
| Absorción de agua<br>( $\frac{kg}{m^2 \cdot min^{0.5}}$ ) | 0,14      | 0,12       | 0,29       | 0,31       | 0,20       | 0,45       | 0,43       | 0,41       | 0,70       | 0,45       | 0,51       | 0,52       | 0,88       | 0,85       |
| Densidad aparente<br>( $\frac{kg}{m^3}$ )                 | 2126      | 2280       | 1952       | 1923       | 1965       | 1807       | 1759       | 2169       | 1750       | 2003       | 1719       | 1759       | 1720       | 1736       |
| Peso en seco (g)                                          | 539,3     | 473,8      | 493,0      | 494,0      | 495,7      | 493,7      | 449,0      | 450,3      | 444,3      | 516,4      | 439,3      | 452,6      | 448,5      | 449,5      |
| Peso saturado (g)                                         | 575,7     | 528,6      | 535,2      | 555,3      | 549,2      | 564,0      | 528,5      | 514,4      | 522,8      | 579,0      | 510,7      | 514,4      | 511,2      | 517,9      |
| Peso hidrostático (g)                                     | 322,0     | 325,8      | 282,6      | 298,4      | 297,0      | 290,7      | 273,2      | 306,7      | 269,0      | 321,2      | 255,2      | 257,0      | 250,5      | 259,0      |
| Peso tras 10 min                                          | 272,2     | 240,3      | 243,3      | 302,7      | 255,1      | 256,3      | 237,9      | 266,3      | 235,7      | 276,0      | 230,8      | 232,2      | 232,4      | 234,3      |
| Peso tras 90 min                                          | 273,6     | 245,5      | 246,2      | 305,1      | 257,1      | 260,8      | 242,2      | 268,2      | 242,7      | 277,0      | 235,9      | 237,4      | 241,8      | 242,9      |

Tabla 4.3. – Resultados medios obtenidos en laboratorio

#### 4.3.2 Densidad aparente en seco

Los valores de la densidad aparente de los morteros curados en agua durante 7 y 28 días en función del porcentaje de cemento - residuos y de la relación CV/GX se representan en las Figuras 4.17 y 4.18. Se observa que los morteros control que sólo contienen cemento Portland tienen la mayor densidad aparente de 2130 kg/m<sup>3</sup> y 2280 kg/m<sup>3</sup> tras 7 y 28 días de curado, reduciéndose hasta 1720 kg/m<sup>3</sup> y 1740 kg/m<sup>3</sup> para los morteros 40–60 R2 a tiempos de curado de 7 y 28 días, respectivamente, lo que indica una reducción del 19,24 % y del 23,68 % en esta propiedad, respectivamente. La densidad aparente de los morteros en estado endurecido va disminuyendo progresivamente en función de la proporción de sustitución de cemento Portland por cenizas volantes y Geosilex para ambos tiempos de curado y relación CV/GX. Esta

disminución en la densidad aparente de los morteros que incorporan residuos puede ser debida a dos factores:

- Las muestras que incorporan cenizas se prepararon con una mayor cantidad de agua. Este exceso de agua, al evaporarse genera más porosidad dando lugar a una menor densidad aparente de las pastas que incorporan residuos.
- Si consideramos la densidad de las materias primas, la densidad relativa de las cenizas volantes de orujillo ( $2760 \text{ kg/m}^3$ ) y del Geosilex ( $2378 \text{ kg/m}^3$ ) es inferior a la del cemento Portland ( $2840 \text{ kg/m}^3$ ), por lo que la sustitución de CP por residuos da lugar a morteros más ligeros,

En cuanto a la influencia del tiempo de curado, la densidad aparente de las morteros control y de los morteros con incorporación de cenizas volantes de orujillo /Geosilex, a menores tiempo de curado (7 días) es ligeramente inferior a la obtenida para un tiempo de curado de 28 días. Esto puede ser debido a que a pequeños tiempos de curado, 7 días, las reacciones de hidratación que darían lugar a los silicatos cálcicos hidratados, fases CSH, no se han llegado a completar y, por lo tanto, la red de poros no es tan compacta.

En lo que respecta a la influencia de la relación CV/GX se observa que los morteros con una relación CV/GX 1:1 presentan un valor algo superior de densidad aparente, aunque este incremento no es significativo para un tiempo de curado de 7 días. Se considera que un mortero es ligero, según la norma UNE EN 998-2 (UNE EN 998-2:2002), cuando su densidad es igual o menor que  $1.300 \text{ kg/m}^3$ . De acuerdo con esta norma todos los morteros que incorporan residuos no pueden ser clasificados como morteros ligeros.

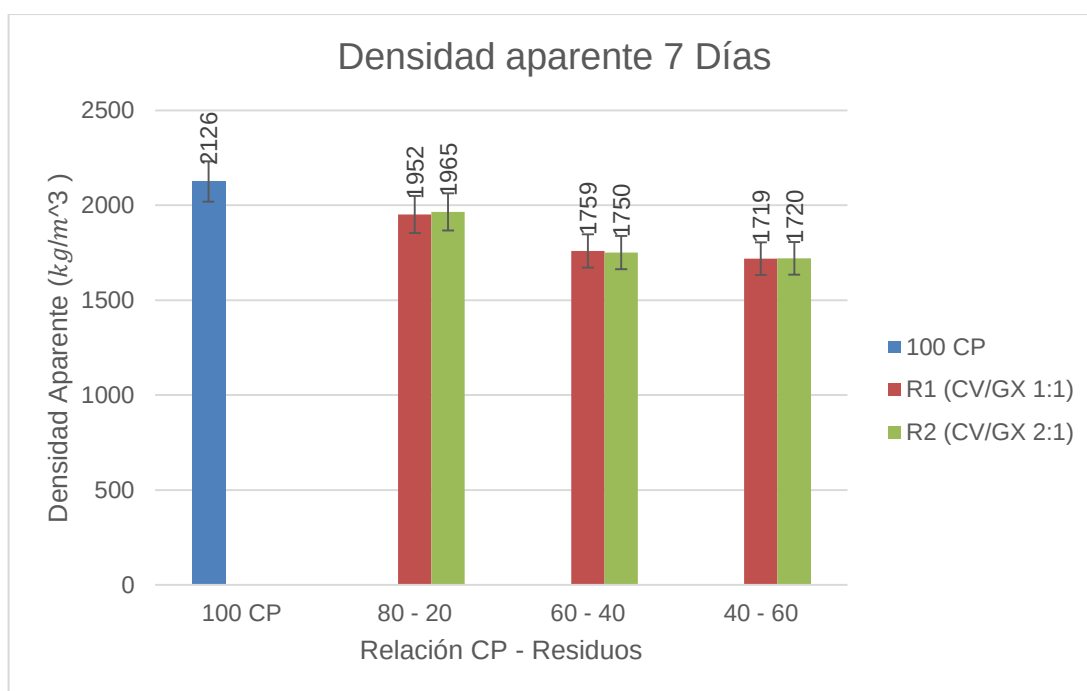


Figura 4.17. - densidad aparente de los morteros curados en agua durante 7 días

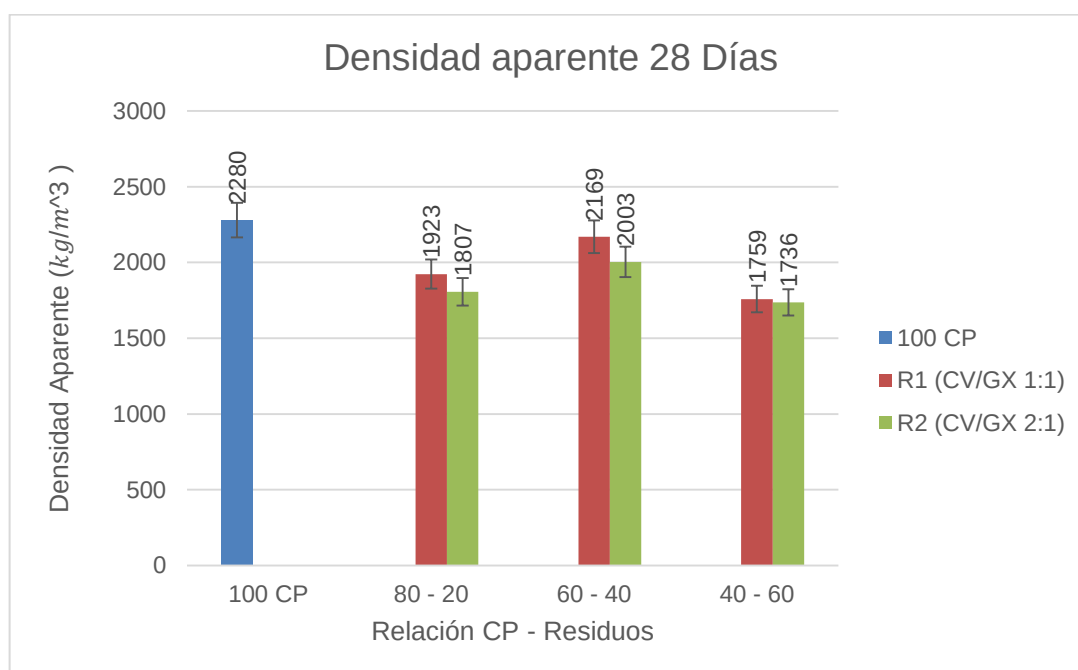


Figura 4.18. - densidad aparente de los morteros curados en agua durante 28 días

#### 4.3.3 Coeficiente de absorción de agua por capilaridad

El coeficiente de absorción de agua por capilaridad afecta a los morteros que quedan expuestos directamente a la lluvia. De la cantidad y configuración de la porosidad de un mortero (tamaño, interconexión) depende su capacidad para atraer y retener agua en su interior. La absorción depende de la estructura capilar del material, por tanto, cuanto más compacto sea un mortero, menor será la red capilar y, en consecuencia, menor absorción presentará. Por lo que la estructura capilar del material puede ser estudiada mediante la absorción de agua por capilaridad. Si el mortero es permeable al agua, ésta se transmitirá hacia su interior originando la consiguiente aparición de humedades por filtración.

Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran los resultados obtenidos respecto al coeficiente de absorción de agua por capilaridad de los morteros en función del porcentaje de cemento y residuos y de la relación CV/GX a 7 y 28 días de curado. Se puede observar que los morteros control que solo contienen cemento Portland presentan valores de  $0,14 \text{ kg/m}^2\text{min}^{0,5}$  y  $0,12 \text{ kg/m}^2\text{min}^{0,5}$  a edad de curado de 7 y 28 días respectivamente. La sustitución de cantidades crecientes de residuos produce un incremento en la capacidad de absorción de agua de los morteros, independientemente de la relación CV/GX empleada. Los morteros con una relación CV/GX=2:1 presentan valores superiores de coeficiente de absorción de agua por capilaridad indicando que estos morteros presentan una mayor porosidad de acuerdo con los datos de densidad aparente excepto las muestras de 60CP– 40R2 a edad de curado de 28 días y 80CP – 20R1 a edad de curado de 7 días.

En cuanto a la influencia del tiempo de curado se observa de forma general una disminución de la absorción de agua a medida que incrementa el tiempo de curado de 7 a 28 días debido a que tras 7 días de curado siguen formándose silicatos de calcio hidratados (CHS) dando lugar a fases más compactas y a una estructura menos porosa.

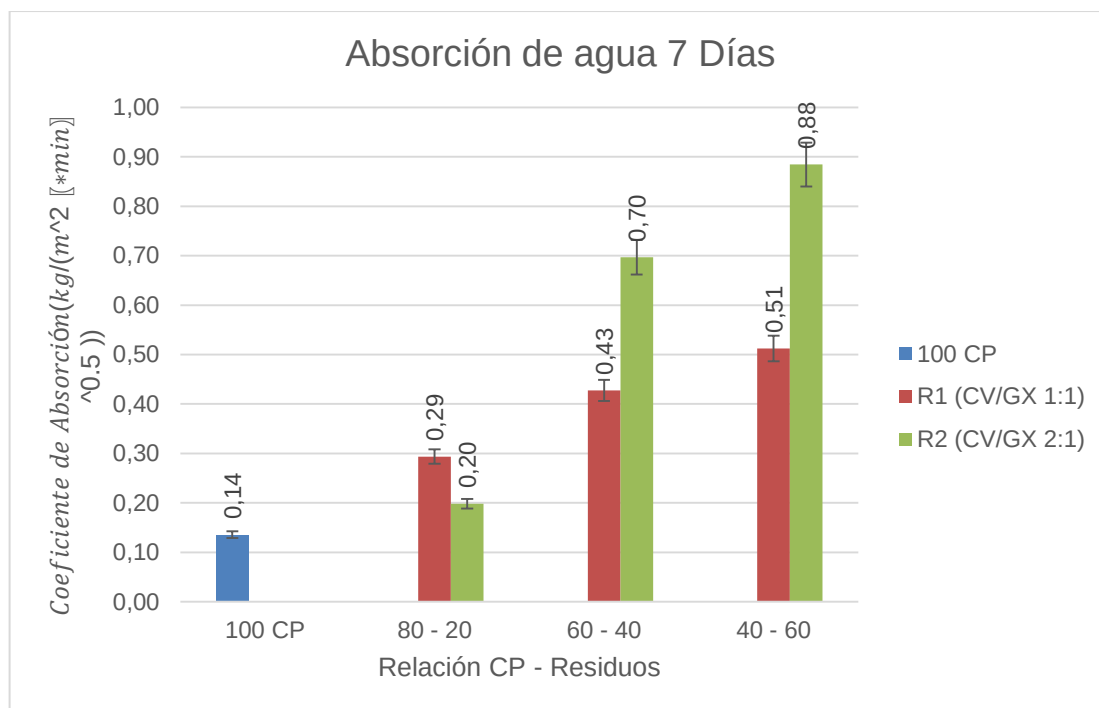


Figura 4.19. – Absorción de agua por capilaridad de los morteros de 7 días

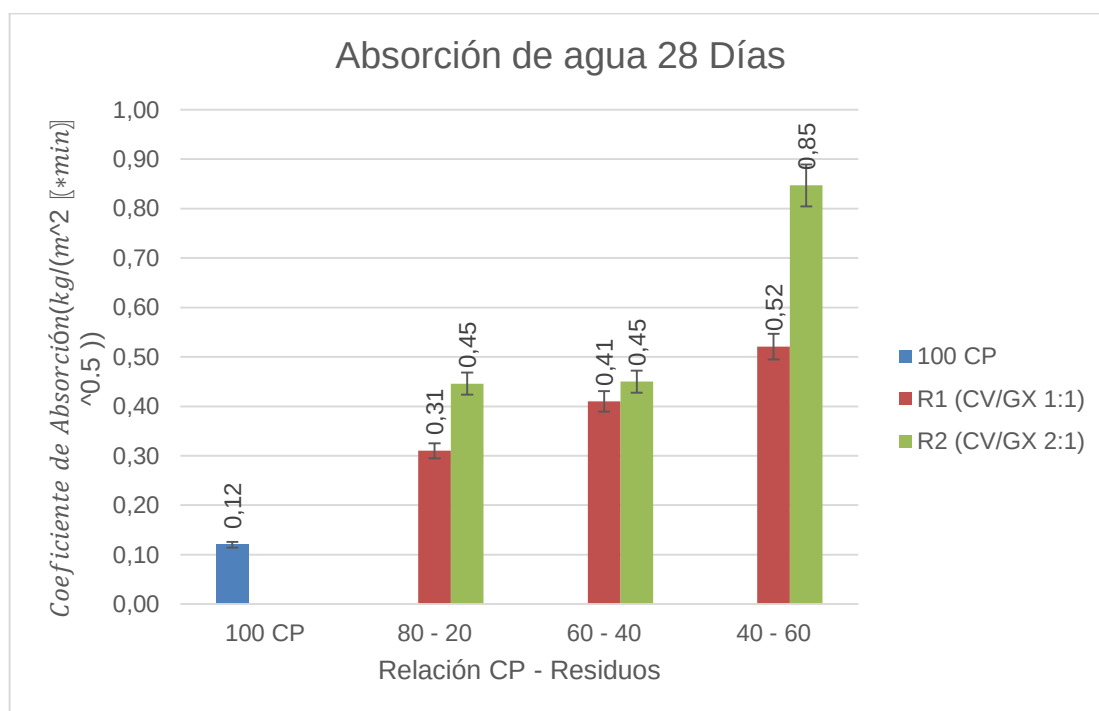


Figura 4.20. – Absorción de agua por capilaridad de los morteros de 28 días



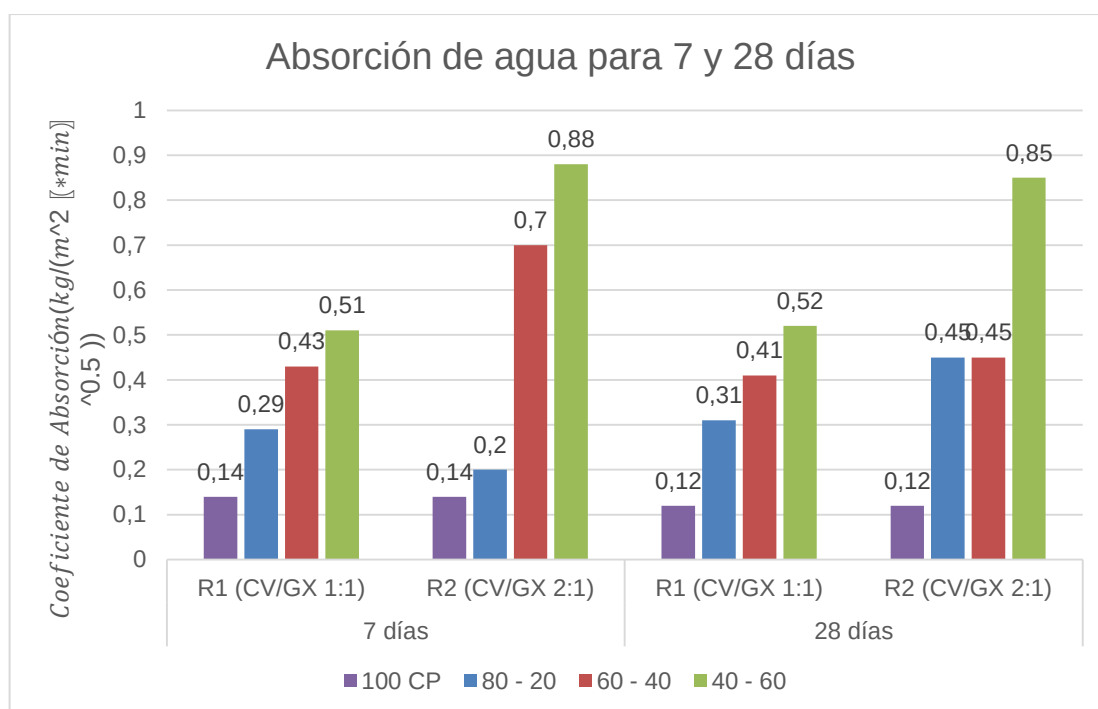


Figura 4.21. – Absorción de agua por capilaridad de los morteros de 7 y 28 días

La norma UNE-EN 998-1 (AENOR, 2010a) divide los morteros de albañilería para revoco y enlucido en tres categorías según su coeficiente de absorción de agua por capilaridad (Tabla 4.4).

| Categorías | Valores         |
|------------|-----------------|
| <b>W0</b>  | No especificado |
| <b>W1</b>  | $C \leq 0,4$    |
| <b>W2</b>  | $C \leq 0,2$    |

Tabla 4.4. - Categoría según coeficiente de absorción de agua por capilaridad.

Las probetas de mortero control y la probetas 80CP-20R2 tras 7 días de curado tienen un coeficiente de absorción menor a  $0,20 \text{ kg/m}^2\text{min}^{0,5}$ , por lo que pertenecen a la categoría W2. Las probetas de mortero 80CP-20R1 tras 7 y 28 días de curado pertenecen a la categoría W1 y el resto pertenecen a la categoría W0.

#### 4.3.4 Resistencia a flexión

La resistencia a flexión de los morteros en función de la cantidad de residuo, de la relación CV/GX y del tiempo de curado se presenta en las Figuras 4.21 y 4.22. La resistencia a flexión disminuye a medida que se incrementa el contenido en residuo incorporado a ambos tiempos de curado 7 y 28 días para ambas relaciones CV/GX. La resistencia a flexión del mortero control 100 CP es de 8,2 y 10,3 MPa a los 7 y 28 días de curado, respectivamente. A medida que se incorporan mayores cantidades de residuo se produce un descenso más pronunciado en la resistencia a flexión obteniendo valores inferiores a 2 MPa para los morteros que contienen un 60 % de residuos.

En cuanto a la influencia del tiempo de curado, se observa un incremento de la resistencia a flexión a medida que se incrementa el tiempo de curado para todos los morteros independientemente de la cantidad de residuo adicionada y de la relación CV/GX. Esto puede ser debido a que tras 7 días de curado continúan las reacciones de hidratación de la pasta, dando a los 28 días de curado, mayor cantidad de silicatos cálcicos hidratados que hacen que se obtenga una estructura de menor porosidad y mayor compactación. Los poros pueden actuar como concentradores de tensiones disminuyendo la resistencia a flexión de los morteros.

Por otra parte, se observa que se obtienen valores de resistencia a flexión que generalmente son más elevados para los morteros con relaciones CV/GX=1:1 para los morteros con el mismo contenido en residuo y mismo tiempo de curado aunque esta variación no es significativa. Esto puede ser debido a la reducida variación en la densidad aparente y capacidad de absorción de agua por capilaridad.

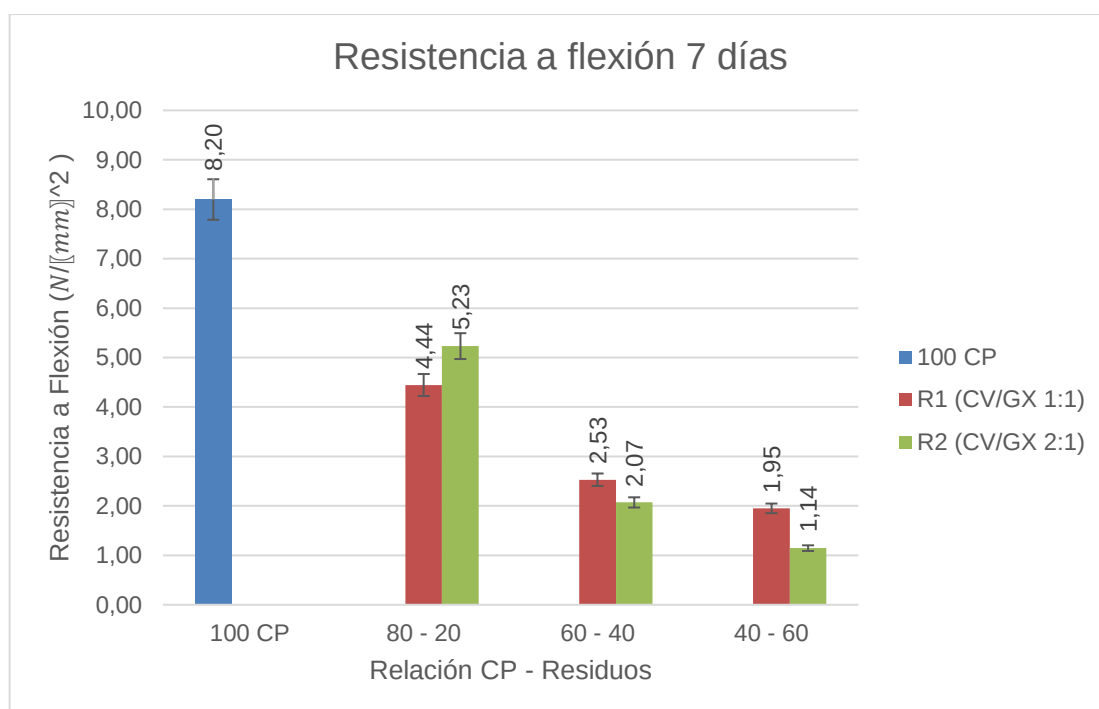


Figura 4.22. – Resistencia a flexión de los morteros de 7 días

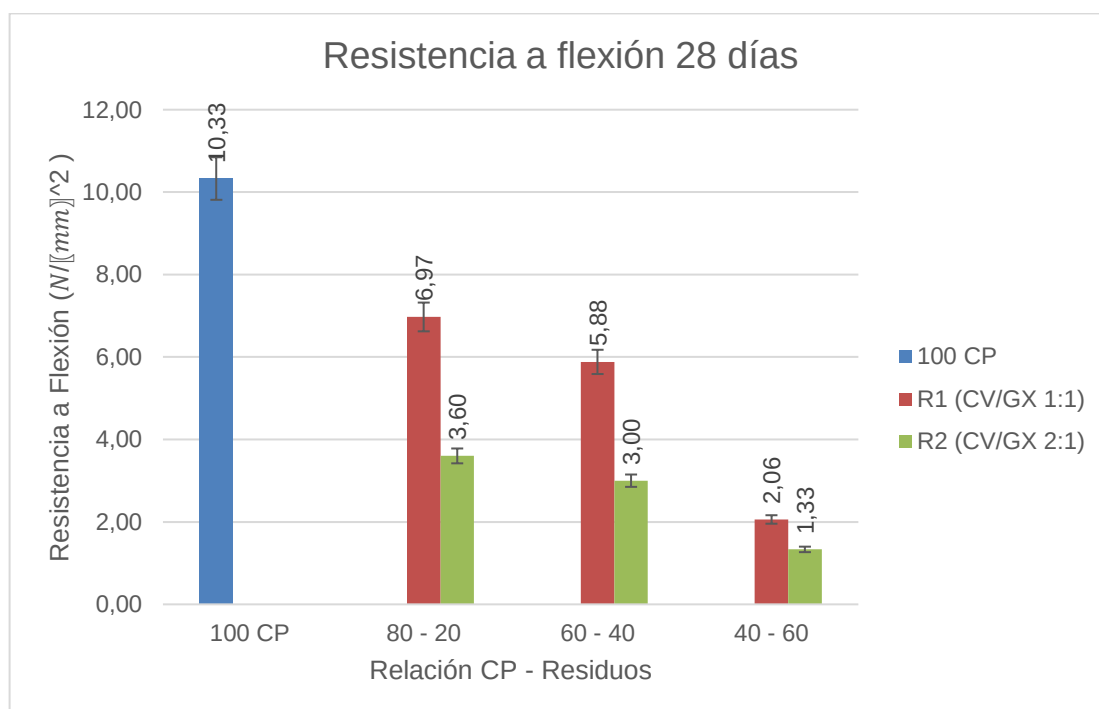


Figura 4.23. – Resistencia a flexión de los morteros de 28 días

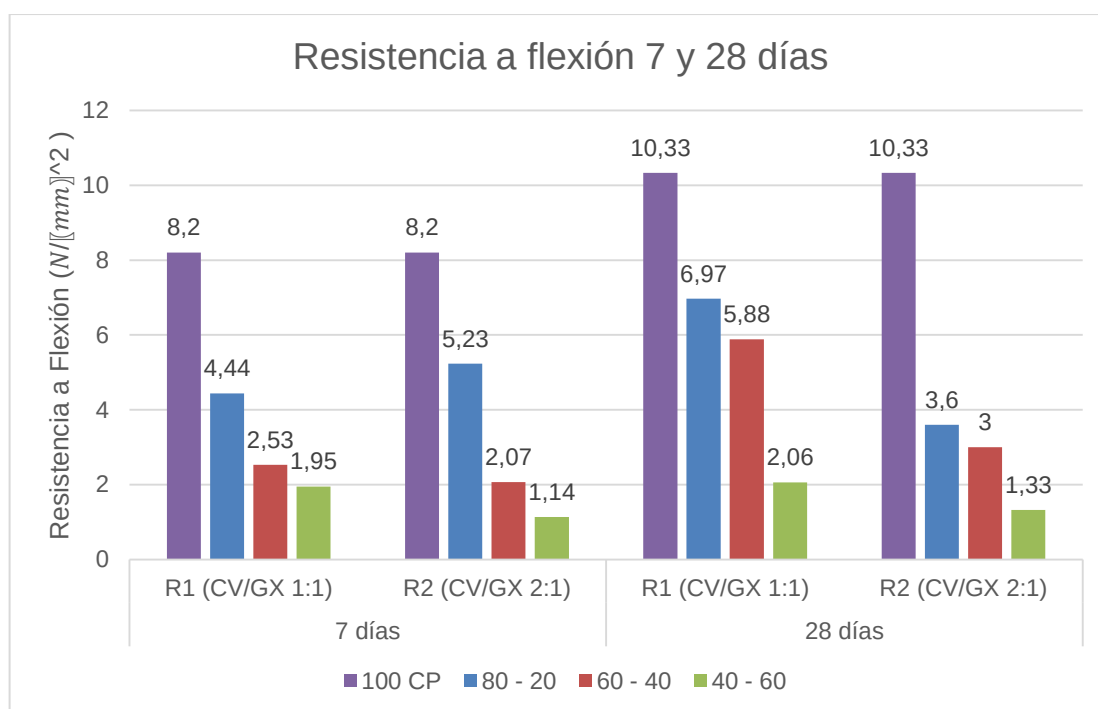


Figura 4.24. – Resistencia a flexión de los morteros de 7 y 28 días

#### 4.3.5 Resistencia a compresión

La resistencia a compresión de los morteros en función de la cantidad de residuo, de la relación CV/GX y del tiempo de curado se presenta en las figuras 4.24 y 4.25. Se puede observar como la adición de residuos produce una disminución de la resistencia a compresión, a pesar de que la adición de los residuos cenizas volantes de orujillo y Geosilex no modifica considerablemente la composición mineralógica de las probetas de mortero, como indican los datos de DRX y FTIR. Para las probetas control se obtienen los mayores valores de resistencia a la compresión de 41,07 y 45,16 MPa para un tiempo de curado de 7 y 28 días, respectivamente. Esto puede ser debido a la existencia de un mayor volumen de material cementante hidratado en el mortero control, que se ve incrementado con el tiempo de curado. La incorporación del 20 % en peso de residuo produce una disminución en la resistencia a la compresión para ambos tiempos de curado y relaciones CV/GX. Se obtienen valores de resistencia a compresión de 15,83 y 25,38 MPa para la muestra 80 CP– 20 R1 a los 7 y 28 días de curado respectivamente y de 20,05 y 9,84 MPa para la muestra 80 CP– 20 R2 a los 7 y 28 días de curado, respectivamente. Mayores adiciones de residuos producen una reducción drástica de la resistencia a compresión obteniendo valores inferiores a 9 MPa exceptuando los morteros con relación de residuos 60CP

– 40 R2. En general, para todas las composiciones, la resistencia a la compresión es mayor a los 28 días de curado que a los 7 días, con lo que se puede afirmar que la resistencia a la compresión aumenta con el tiempo de curado. Además se puede apreciar que la resistencia a compresión es mayor cuanto menor cantidad de residuos tienen las composiciones de mortero.

La disminución observada en la resistencia a la compresión a medida que se adicionan mayores proporciones de residuo, independientemente de la relación CV/GX puede ser atribuida a la disminución de componentes capaces de generar silicatos cálcicos hidratados (CSH). Este comportamiento que se denomina efecto de dilución, produce un menor volumen de material cementante hidratado en el mortero. Tanto el mortero control como los morteros con adición de residuos CV y GX presentan menor resistencia a la compresión a los 7 días de curado debido posiblemente a que las reacciones de hidratación no han terminado, así como en el caso de los morteros que incorporan residuos a la menor velocidad de reacción de los residuos CV y GX que hace que el efecto de dilución predomine. A medida que se incrementa el tiempo de curado, avanza la reacción de hidratación y la reacción entre las cenizas volantes de orujillo y el  $\text{Ca(OH)}_2$  del Geosilex y el formado en la hidratación del cemento Portland, produce una microestructura algo más densa por la generación de silicatos cálcicos hidratados (CSH) y el consumo de hidróxido cálcico del Geosilex y procedente de la hidratación del cemento. Este proceso se denomina refinamiento de poros y depende entre otros factores de la distribución de tamaño de partícula del cemento Portland y de los residuos CV y GX. De forma general, las partículas menores de 10  $\mu\text{m}$  contribuyen con la resistencia temprana, hasta los 28 días, las partículas comprendidas entre 10 y 45  $\mu\text{m}$  aportan resistencia posterior, mientras que las partículas mayores a 45  $\mu\text{m}$  difícilmente pueden hidratarse en su totalidad (Mehta & Monteiro, 1993). Las CV y el GX tienen un 7,36 % y un 25,24 % de sus partículas con un tamaño inferior a 10  $\mu\text{m}$  y un 28,01 y 47,1 % de partículas con tamaño comprendido entre 10-45  $\mu\text{m}$  (Tabla 4.5). El cemento Portland es más rico tanto en partículas < 10  $\mu\text{m}$  (37,33 %) como aquellas comprendidas entre 10 - 45  $\mu\text{m}$  (53,04 %). Por tanto a tiempos de curado avanzados, la resistencia a la compresión de los morteros que contienen residuos aumentará en mayor medida que la resistencia a compresión del mortero control, aunque debido a la mayor proporción de partículas de tamaño

superior a 45  $\mu\text{m}$  presentes fundamentalmente en las cenizas, los morteros no se van a hidratar en su totalidad.

| Distribución del tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) | CP (% Part.) | CV (%Part.) | GX (%Part.) |
|--------------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| Partículas < 10 $\mu\text{m}$                          | 37,33        | 7,36        | 25,24       |
| 10 $\mu\text{m}$ < Partículas < 45 $\mu\text{m}$       | 53,04        | 28,01       | 47,11       |
| Partículas > 45 $\mu\text{m}$                          | 9,64         | 64,63       | 27,64       |

Tabla 4.5. – Distribución del tamaño de partícula

En las Figuras 4.24 y 4.25 se observa como la resistencia a compresión es generalmente mayor para la relación CV/GX=1:1 en todos los morteros, independientemente de la proporción de residuo y del tiempo de curado aunque esta variación sigue sin ser significativa. Esto puede ser debido a la reducida variación en la densidad aparente y capacidad de absorción de agua por capilaridad. Lo que indica una cantidad de porosidad similar en los mismos. Los poros alargados irregulares pueden actuar como concentradores de tensiones y disminuir la resistencia a la compresión.

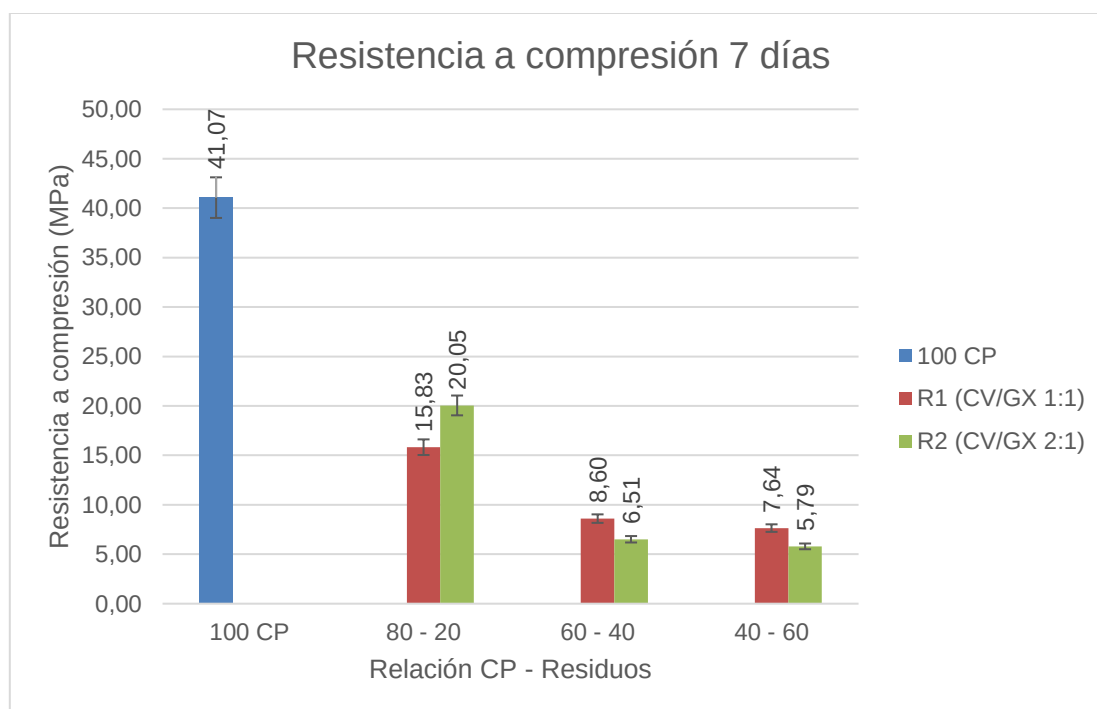


Figura 4.25. – Resistencia a compresión de los morteros de 7 días

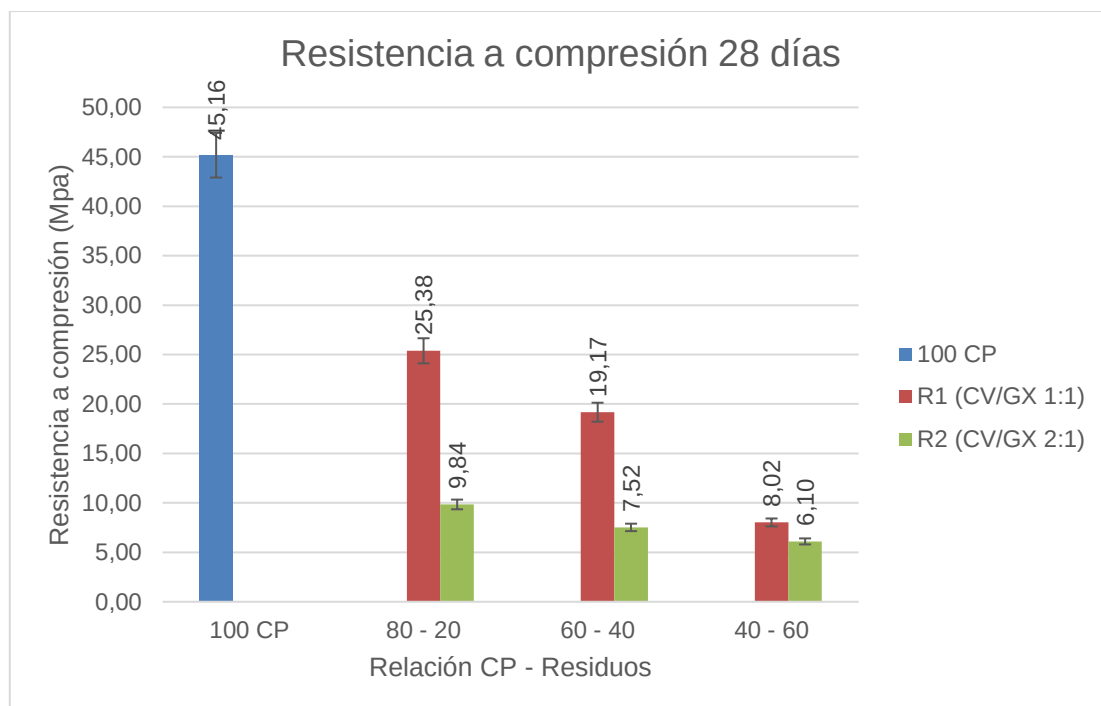


Figura 4.26. – Resistencia a compresión de los morteros de 28 días

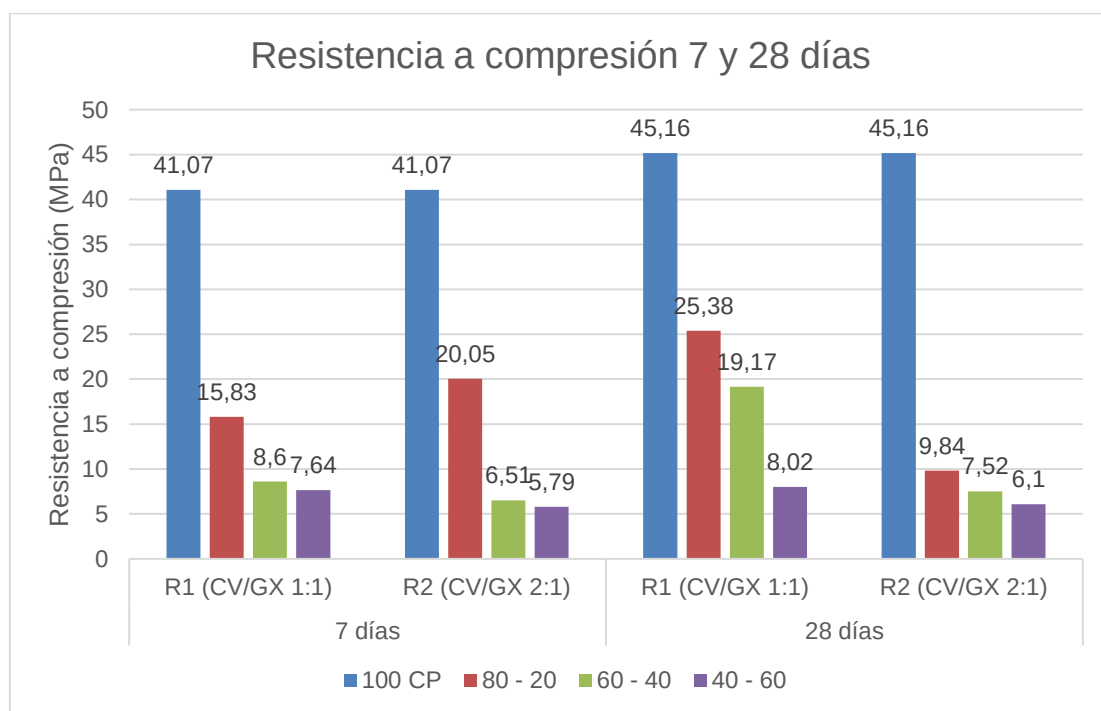


Figura 4.27. – Resistencia a compresión de los morteros de 7 y 28 días

La norma UNE EN 998-1:2018 (UNE EN 998-1:2018) establece que para el uso de los morteros para revoque y enlucido la resistencia a la compresión para su uso en juntas debe ser igual o superior a 6 MPa a los 28 días de curado. Además clasifica en cuatro categorías a los morteros de albañilería para revoco y enlucido de acuerdo con

su resistencia a la compresión (Tabla 4.6). Todos los morteros presentan resistencias a la compresión superiores a 6 MPa, presentando el mortero 40CP – 60 R2 una resistencia límite (6,1 MPa). No obstante, todos los morteros con adición de cenizas volantes de orujillo y Geosilex cumplen este requisito de diseño, por lo que pertenecen a una categoría CS IV.

| Categorías | Valores         |
|------------|-----------------|
| CS I       | 0,4 – 2,5 (MPa) |
| CS II      | 1,5 – 5 (MPa)   |
| CS III     | 3,5 – 7,5 (MPa) |
| CS IV      | ≥ 6 (MPa)       |

Tabla 4.6. – Clasificación de los morteros respecto a su resistencia a la compresión

## 5 EVALUACIÓN ECONÓMICA

### 5.2 Precio unitario de las materias primas

Una evaluación económica consiste en un análisis tanto cualitativo como cuantitativo. Un análisis económico cuantitativo detallado es difícil de realizar y no es objeto del presente trabajo. Sin embargo, con fines meramente orientativos, se ha realizado una comparación económica para estimar la variación de los costes al introducir el residuo como materia prima. En este estudio económico no se tiene en cuenta los costes de energía, mano de obra, transporte, inmovilizados, beneficios, etc. En la tabla 5.1 se detallan los precios teniendo sólo en cuenta el coste de las materias primas:

| Materia prima                | Precio (€/Tm) |
|------------------------------|---------------|
| Cemento Portland             | 96,81         |
| Agua                         | 1,27          |
| Geosilex                     | 303,5         |
| Cenizas volantes de orujillo | -             |
| Arena                        | 14,17         |

Tabla 5.1. – Coste de las materias primas



### 5.3 Precio unitario de los morteros ya conformados

En la Tabla 5.2 se presenta el precio de fabricación por Tm de cada uno de los morteros estudiados.

Los datos nos indican que los precios fluctúan en función de los componentes utilizados, si se emplea más cantidad de Geosilex, el precio inicial se incrementa, debido al precio elevado del residuo, aunque el coste “medio ambiental” disminuye de manera considerable.

En cuanto al valor de las cenizas volantes de orujillo, hemos partido de un coste inicial “cero”, aunque en el caso de obtener resultados óptimos, este valor se incrementaría por la acción de oferta-demanda.

En aquellas probetas que su contenido en cenizas aumenta, el coste baja, pero también sus propiedades mecánicas, resistencia a flexión y compresión, aumentando su capacidad de absorción de agua por capilaridad.

El precio más bajo se obtiene para el mortero 40CP – 60 R2 con un precio de 30,77 €/Tm frente al mortero control de cemento Portland con un precio de 31,10 €/Tm.

| MATERIA PRIMA |                  |                |       |                |       |                |          |                |                  |                |       |                      |
|---------------|------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|----------|----------------|------------------|----------------|-------|----------------------|
| Relación      | Cemento Portland |                | Arena |                | Agua  |                | Geosilex |                | Cenizas Volantes |                | g (%) | Importe total (€/Tm) |
|               | g (%)            | Importe (€/Tm) | g (%) | Importe (€/Tm) | g (%) | Importe (€/Tm) | g (%)    | Importe (€/Tm) | g (%)            | Importe (€/Tm) |       |                      |
| 100 CP        | 450              | 21,51          | 1350  | 9,45           | 225   | 0,14           | -        | -              | -                | -              | 2025  | 31,10                |
| 80 – 20 R1    | 360              | 17,21          | 1350  | 9,45           | 270   | 0,17           | 45       | 6,74           | 45               | -              | 2070  | 33,57                |
| 80 – 20 R2    | 360              | 17,21          | 1350  | 9,45           | 270   | 0,17           | 30       | 4,50           | 60               | -              | 2070  | 31,33                |
| 60 – 40 R1    | 270              | 12,63          | 1350  | 9,45           | 270   | 0,17           | 90       | 13,20          | 90               | -              | 2070  | 35,45                |
| 60 – 40 R2    | 270              | 12,63          | 1350  | 9,45           | 270   | 0,17           | 60       | 8,80           | 120              | -              | 2070  | 31,05                |
| 40 – 60 R1    | 180              | 8,24           | 1350  | 9,45           | 270   | 0,17           | 135      | 19,37          | 135              | -              | 2070  | 37,23                |
| 40 – 60 R2    | 180              | 8,24           | 1350  | 9,45           | 270   | 0,17           | 90       | 12,91          | 180              | -              | 2070  | 30,77                |

Tabla 5.2. – Comparativa del coste de los morteros

La diferencia de precio no es muy grande en torno al 1 %, sin embargo sus propiedades mecánicas, son muy inferiores, con un valor de la resistencia a la compresión muy inferior, de 6,10 MPa, frente a una resistencia a la compresión de 45,16 MPa del mortero control.

En cuanto al precio del mortero que presenta mejores propiedades mecánicas, muestra 80 – 20 R1, presenta un precio de 33,57 €/Tm frente a los 31,10 €/Tm del mortero control. Por tanto desde un punto de vista económico y desde el punto de vista de las propiedades mecánicas el reemplazo de cemento Portland por CV y GX

no sería del todo conveniente, debido a que en la actualidad los precios de cemento Portland están muy optimizados y es difícil encontrar una fórmula que disminuya su precio de forma drástica, con las mismas propiedades mecánicas como resistencia a la flexión y compresión. Por tanto, aunque desde el punto de vista económico no está del todo justificado ya que la diferencia de precio es minúscula, si está justificado desde un punto de vista medio-ambiental. La sustitución de cemento Portland por residuos, contribuye a una disminución en la producción de cemento Portland, y con ello a que se emitan menores cantidades de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. Por tanto, está justificado cualquier estudio de I+D+i con objeto de reducir la contaminación ambiental además de conseguir materiales de construcción más sostenibles y más respetuosos con el medio ambiente. Si a todo esto le sumamos que el Geosilex es un captador de  $\text{CO}_2$ , siendo capaz de absorber el 50% de su peso, hace que su uso sea muy interesante.

## 6 CONCLUSIONES

Gran parte de las cenizas de combustión de orujillo son depositadas en vertederos, por lo que la fabricación de nuevos materiales de construcción a partir de estas cenizas, bloques de cemento-ceniza, podrá dar lugar a una reducción de la contaminación ambiental, al disminuir el consumo de cemento, con la consiguiente reducción en la emisión de  $\text{CO}_2$ , lo que supondría un beneficio ambiental y económico.

En base a los resultados obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones.

- Los patrones de DRX de las pastas a los tiempos de 7, 28 y 90 días indican que la incorporación al CP de los residuos CV/GX en las proporciones estudiadas, 20 %, 40 % y 60 % en peso y con relaciones CV/GX 1:1 y 2:1, modifica ligeramente las fases cristalinas presentes en las pastas con respecto al mortero control conteniendo sólo CP, así como la intensidad de los picos de difracción. Los difractogramas indican la presencia de los productos de hidratación del CP ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y etringita), así como carbonato cálcico debido a la carbonatación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . El gel de silicato cálcico hidratado (CHS) debido a su naturaleza amorfa no se observa. Además se observa la presencia de silicatos cálcicos ( $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_3\text{S}$ ), principales constituyentes del cemento Portland, lo que indica que a los 90 días de curado las reacciones de hidratación aún no se han completado. La intensidad de los picos de difracción correspondientes

al hidróxido cálcico disminuye a medida que se incorporan cantidades crecientes de residuos debido a que el hidróxido cálcico producido en la reacción de hidratación del cemento Portland y el proporcionado por el residuo Geosilex, reacciona con los aluminosilicatos presentes en las cenizas en presencia de agua dando lugar a componentes cementantes, silicatos cálcicos hidratados. Además a medida que se incorporan cantidades crecientes de residuos, cenizas volantes de orujillo y Geosilex, aparecen picos de difracción correspondientes a las fases cristalinas no reactivas presentes en las cenizas como silvita, dolomita, kalinicita y el fosfato de potasio ( $K_3H_2P_3O_{10}H_2O$ ).

- Los espectros FT-IR de las muestra control y de los morteros que incorporan residuos, muestran las bandas típicas del cemento hidratado, pero con intensidades distintas en función del contenido en residuo, relación CV/GX y el tiempo de curado. Se observan las bandas típicas de la Portlandita, gel CHS, etringita y calcita.
- El estudio de las propiedades físicas indica que la densidad aparente disminuye y la capacidad de absorción de agua de los morteros aumenta a medida que se incorporan mayores cantidades de residuo. Esto puede ser debido a la mayor adición de agua que se adiciona al mortero al introducir residuos para conseguir una adecuada plasticidad, que puede producir, al evaporarse, mayor porosidad y por tanto menor densidad aparente. Además, teniendo en cuenta que los residuos cenizas volantes de orujillo y Geosilex son menos densos que el cemento Portland, se puede concluir que el empleo de materias primas más ligeras da lugar a morteros más ligeros, la densidad aparente es relativamente menor y la capacidad de absorción de agua mayor para los morteros con una relación CV/GX=2:1, indicando que estos morteros presentan una mayor porosidad y una menor densidad aparente. En cuanto a la influencia del tiempo de curado, se observa de forma general un incremento de la densidad aparente y una disminución de la absorción de agua a medida que incrementa el tiempo de curado de 7 a 28 días debido a que tras 7 días de curado siguen formándose silicatos de calcio hidratados (CHS) dando lugar a fases más compactas y a una estructura menos porosa.
- El estudio de las propiedades mecánicas indica que la resistencia a flexión y compresión de los morteros disminuye a medida que se incorporan cantidades

mayores de residuos, disminuye el tiempo de curado y para una relación CV/GX=2:1. Este detrimento de las propiedades mecánicas puede ser debido a una menor densidad aparente y una mayor porosidad en las probetas. Además puede ser atribuida a la menor generación de silicatos cálcicos hidratados (CSH) que son los responsables de la resistencia mecánica de los morteros debido a la menor velocidad de reacción de los residuos CV y GX con respecto al CP.

Los morteros que incorporan residuos, presentan propiedades físicas y mecánicas inferiores a los morteros control 100 CP. No obstante, todos los morteros con adición de cenizas volantes de orujillo y Geosilex presentan una resistencia a compresión superior a 6 MPa para su uso para revoque y enlucido. Los morteros 80CP-20R1 y 60CP-40R1 presentan propiedades físicas y mecánicas apropiadas, por lo que su empleo, desde un punto de vista medioambiental, está justificado al reducir considerablemente las emisiones de CO<sub>2</sub>, dando lugar a morteros más sostenibles aunque no se obtengan beneficios económicos.

## Bibliografía

- Arriortua, M., Pizarro, J., & Urtiaga, M. (s.f.). *Dpto. de Mineralogía y Petrología de la UPV/EHU*. Obtenido de Identificación de Materiales Cristalinos:  
<http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>
- Cebrian, J., & Pisonero, F. (1971). Determinación de la superficie específica por el método Blaine en cenizas volates y cementos puzolánicos, *Materiales de construcción*.
- Criado Sanz, M., Palomo Sánchez, Á., & Fernández Jiménez, A. (2006). *Nuevos materiales cementales basados en cenizas volantes. Influencia de los aditivos en las propiedades reológicas*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Domone, P., & Illstom, J. (2010). *Construction Materials*. Abingdon: Spon Press.
- EHE 08. (2008). *Instrucción de Hormigón Estructural*.
- Fernández Cánovas, M. (2013). *Hormigón*. Madrid: Ibergarceta Publicaciones, S.L.
- Fernández Rodríguez, J. M. (2010). *Introducción a los cementos (2ª ED)*. Córdoba: UNIVERSIDAD DE CORDOBA. SERVICIO DE PUBLICACIONES.
- García Calvo, J. L., Hidalgo, A., Alonso Alonso, M. C., Luzán Gómez del Campillo, M., & Fernandez Luco, L. (2010). Caracterización de residuos procedentes de los procesos de combustión de biomasa. Viabilidad de uso como materiales de Construcción. *Actas del XI Congreso Nacional de Materiales*. Zaragoza.
- García Meseguer, Á. (2001). *Hormigón Armado 1. Materiales. Ejecución. Control. Patología*. Madrid: Torán, S.A.
- García Meseguer, Á., Moran Cabre, F., & Arr Portero, J. C. (2010). *Jiménez Montoya. Hormigón armado*. Gustavo Gili, S.L.
- Geosilex Trenza Metal, S. (s.f.). *Geosilex*. Obtenido de  
<http://www.geosilex.com/presentacion/inicio>
- Gomá, F. (1979). *El cemento Portland y otros aglomerantes*. Hospitalet: Reverte.
- Hewlett, P. C. (2003). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete: Edition 4*. Dundee: Elsevier.
- Hidalgo, A. (2012). "Valorización de residuos de biomasa en la industria de la construcción". Obtenido de Energía2012: <http://www.energia2012.es>
- L.E., C., D.L., K., & Verbeck, G. (1960). Chemistry of hydration of Portland Cement. En C. L.E., K. D.L., & G. Verbeck, *Chemistry of hydration of Portland Cement* (págs. Monograph 43, Vol. I, Session N, Paper IV-3, 429-465). Washington, D. C.: National Bureau of Standards.

- Marrero, M., Martínez-Escobar, L., Mercader, M., & Leiva, C. (2013). *Minimización del impacto ambiental en la ejecución de fachadas mediante el empleo de materiales reciclados*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Mehta, P., & Monteiro, P. (1993). *Concrete: Structure, properties and materials*. Michigan: Prentice Hall.
- Meléndez Pizarro, C. O., & Camacho Dávila, A. A. (2009). Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Aventuras del pensamiento*.
- Ministerio de fomento, Ministerio de medio ambiente. (2014). *Cenizas Procedentes de la biomasa*. Madrid.
- Molina Bas, O. I. (2008). La influencia de las cenizas volantes como sustituto parcial del cemento pórtland en la durabilidad del hormigón. *Tesis Doctoral*. Madrid, Madrid, España: Universidad Politécnica de Madrid.
- Moragues Terrades, A. (2014). Hidratación del cemento Portland. Oviedo, Asturias, España.
- Normesand. (2018). *Normesand*. Obtenido de <https://www.normesand.de/es/productos/arena-estandar-cen-en-196-1/>
- Páez, A. (1986). Hormigón armado. En A. Páez, *Hormigón armado* (págs. 125-159). Barcelona: Reverté.
- Pérez, G. (s.f.). *ESPECTROMETRIA.COM*. Obtenido de [https://www.espectrometria.com/espectrometra\\_infrarroja](https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja)
- Rajamma, R. (2011). "Biomass fly ash incorporation in cement based". *Tesis Doctoral*. Universidad de Aveiro.
- Restrepo, J., Restrepo, O., & Tobón, J. (2006). *Efectos de la adición de metacaolín en el cemento portland*.
- Rosúa, J., & Pasadas, M. (2012). Biomass potential in Andalusia, from grapevines, olives, fruit trees and poplar, for providing heating in homes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4190-4195.
- UNE EN 1015-10:2000/A1:2007. (s.f.). *Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 10: Determinación de la densidad aparente en seco del mortero endurecido*.
- UNE EN 1015-11:2000/A1:2007. (s.f.). *métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11, determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido*.
- UNE EN 1015-18:2003. (s.f.). *Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 18: Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad del mortero endurecido*.
- UNE EN 196-1:2005. (s.f.). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias mecánicas*.

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

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

UNE EN 998-1:2018. (s.f.). *Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 1: Morteros para revoco y enlucido.*

UNE EN 998-2:2002. (s.f.). *Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 2: Morteros para albañilería.*

Universidad de Oviedo. (2014). CEMENTO PORTLAND. GENERALIDADES. Oviedo, Asturias, España.

van der Sloot, H. A., van Zomeren, A., Seignette, P., Dijkstra, J., Comans, R., Meeussen, J., . . . Hjelmar, O. (2003). Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system. *International Symposium 'Advances in Waste Management and Recycling'*. Dundee.

Velasco, J. G. (2009). *Energías renovables*. Editorial Reverte.

Walter H., D. (1977). *Manual Tecnológico Del Cemento, Primera Edición*. Barcelona: Editores Técnicos Asociados.

Ylmén, R., Jäglid, U., Steenari, B., & Panas, I. (2009). Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. En *Cement and Concrete Research*, 39 (págs. 433-439).