



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Valorización de cenizas volantes de la combustión de orujillo lavadas en la fabricación de bloques de cemento. Hacia una construcción sostenible.

Alumno: M^a Del Carmen Estepa Esquinas

Julio, 2017



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales
Trabajo Fin de Grado

**VALORIZACIÓN DE CENIZAS
VOLANTES DE LA COMBUSTIÓN
DE ORUJILLO LAVADAS EN LA
FABRICACIÓN DE BLOQUES DE
CEMENTO. HACIA UNA
CONSTRUCCIÓN SOSTENIBLE.**

Alumno: M^a Del Carmen Estepa Esquinas

Julio, 2017

ÍNDICE.

1. RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
2. INTRODUCCION.....	3
2.1. Introducción y justificación.....	3
2.2 Cemento Portland.....	4
2.3 La biomasa como fuente de energía.....	7
2.3.1. Planta de biomasa La Loma.....	8
2.4. Cenizas Volantes.....	9
2.4.1. Actividad puzolánica de las cenizas volantes.....	10
2.4.2. Cenizas como materiales de construcción.....	11
2.5. Objetivos.....	12
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	13
3.1 Caracterización de las materias primas.....	13
3.1.1 Caracterización química.....	13
3.1.2. Caracterización física.....	15
3.1.3 Caracterización mineralógica (DRX).....	16
3.1.4. Caracterización microestructural.....	16
3.2. Preparación de los bloques de cemento-cenizas volantes de orujillo lavadas.....	17
3.2.1. Proceso de lavado, mezclado y agitación.....	19
3.2.2. Conformación y secado durante un día.....	20
3.2.3. Curación y secado.....	21
3.3. Caracterización de las muestras de bloques de CP-CVOL.....	22
3.3.1. Caracterización física.....	22
3.3.2. Estudio microestructural.....	24
3.3.3. Comportamiento mecánico. Resistencia a la compresión.....	25
3.3.4. Test de lixiviación.....	26
4. RESULTADO Y DISCUSIÓN.....	26
4.1. Caracterización de los lixiviados de cenizas de orujo de oliva.....	26
4.2. Caracterización de las materias primas.....	27
4.2.1 Superficie específica, pH, carbonatos y densidad aparente.....	27
4.2.2 Distribución granulométrica.....	28

4.2.3	Análisis elemental (CHNS-O)	29
4.2.4	Fluorescencia de rayos X (FRX).	30
4.2.5	Caracterización mineralógica (DRX).	31
4.2.6	Caracterización microestructural (SEM).	32
4.3.	Caracterización de los bloques cemento portland-cenizas volantes de orujo lavadas.	34
4.3.1	Caracterización mineralógica. DRX	34
4.3.2	Espectrografía infrarroja FTIR.	36
4.3.3	Densidad aparente y succión al agua.	38
4.3.4	Succión de agua.	38
4.3.5	Absorción de agua y porosidad aparente.	39
4.3.6	Resistencia a la compresión	41
4.3.7	Caracterización microestructural. SEM.	43
4.3.8	Ensayo de lixiviación.	44
5.	CONCLUSIONES	45
6.	BIBLIOGRAFÍA.	46

ÍNDICE FIGURAS.

Figura 1. Vista general de la planta La Loma.....	8
Figura 2. Analizador elemental CHNS-O.....	14
Figura 3. Espectrómetro esencial de longitud de ondas dispersiva con generador de rayos X.....	14
Figura 4. Microscopio FE-SEM.....	17
Figura 5. Diagrama de flujo de conformación de los bloques de cemento-cenizas volantes de orujillo lavadas.....	18
Figura 6. Proceso de lavado de las cenizas.....	19
Figura 7. Prensa hidráulica.....	20
Figura 8. Proceso de curación d las muestras en agua durante 28 días.....	21
Figura 9. Máquina para ensayo de resistencia a compresión.MTS-810. Materiales Test System.....	25
Figura 10. Distribución de tamaño de partículas de las cenizas volantes de orujillo y cemento portland.....	28
Figura 13. DRX de la CVOL y del CP.....	32
Figura 12. Imágenes SEM-EDAX de las CVOL (2Kx) y del CP (4,5Kx).....	33
Figura 13. Probetas con los distintos porcentajes de CVOL.....	34
Figura 14 DRX de los bloques CP-CVOL.....	35
Figura 15 DRX de los bloques de cemento portland.....	36
Figura 16. Espectrometría infrarroja FTIR de los CP-CVOL.....	37
Figura 17. Densidad aparente de los bloques CP-CVOL.....	38
Figura 18. Succión de agua de los bloques CP-CVOL.....	39
Figura 19. Absorción de agua y porosidad aparente de los bloques CP-CVOL.....	41
Figura 20. Resistencia a compresión de los bloques CP-CVOL	42
Figura 21. Micrografías SEM de los bloques 100CP, 80CP-20CVOL, 50CP-50CVOL y 20CP-80CVOL a 5 Kx.....	44

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Requisitos mecánicos y físicos de los cementos Portland ordinarios.....	6
Tabla 2. Caracterización físico-química de lixiviados procedente del lavado de cenizas de orujillo.....	27
Tabla 3. Valores de pH, carbonatos, área superficial y densidad aparente de las materias primas.....	27
Tabla 4. Distribución de tamaño de partículas de las cenizas volates de orujillo y cemento Portland	29
Tabla 5. Materia orgánica y análisis elemental (CNHS-O) de CP y de las CVOL.....	29
Tabla 6. Composición química de las cenizas volantes de orujillo lavadas y del cemento Portland.....	30
Tabla 7. Propiedades físicas y mecánicas de los bloques CP-CVOL.....	43
Tabla 8. Resultado del ensayo de lixiviación de metales pesados de los bloques de CP-CVOL. Test TCLP y concentración máxima de contaminantes.....	45

1. RESUMEN.

La producción de cemento portland requiere de altas temperaturas, por lo que provoca un alto consumo energético, así como un alto consumo de combustibles fósiles y de recursos naturales, que afectan a la sostenibilidad ambiental. Este proceso se considera muy contaminante por la elevada emisión de CO₂ a la atmosfera. Esta situación hace buscar nuevos materiales puzolánicos para sustituir el cemento, por lo que el empleo de residuos industriales es una opción conlleva beneficios ambientales y económicos.

El objetivo principal de este TFG es estudiar la viabilidad de la utilización de cenizas volantes lavadas provenientes de combustión del orujillo producidas en la planta de biomasa La Loma (Villanueva del Arzobispo, Jaén) como sustituto parcial del cemento portland en la fabricación de bloques de cemento. Las cenizas fueron lavadas con objeto de reducir su contenido en potasio, ya que este compuesto puede dar lugar a bloques con fisuras. Con este estudio se pretender conseguir dos efectos, valorizar cenizas dándole un nuevo uso potencial, como materia primas de bloques de cemento y contribuir a disminuir los gases de efecto invernadero al disminuir el consumo de cemento Portland.

Tras un proceso de caracterización física, química y mineralógica de las materias primas (cemento Portland y cenizas volantes de orujillo lavadas) se ha evaluado el efecto de la adición de diferentes proporciones de cenizas lavadas (10-90 % en peso) a cemento portland. Los materiales fueron conformados a presión (10 MPa) y curados en agua a temperatura ambiente durante 28 días. Los bloques de construcción obtenidos han sido ensayados de acuerdo con las distintas normas nacionales e internacionales para obtener sus propiedades tecnológicas como densidad aparente, porosidad aparente, absorción y succión de agua y resistencia a la compresión.

Los resultados indican que la obtención eco-bloques de cemento portland y cenizas de orujillo lavadas con un contenido en cenizas de hasta el 40 % presentan propiedades tecnológicas similares a los bloques patrón conteniendo sólo cemento Portland

Con este TFG se ha demostrado que la fabricación de estos nuevos eco-bloques de construcción que contienen cenizas lavadas de la combustión de

orujillo suponen una solución sostenible para remplazar al bloque de cemento Portland convencional, lo que supone un ahorro económico y ambiental.

ABSTRACT.

The production of Portland concrete requires high temperatures, since it provokes great energy consumption as well as an elevated use of fossil fuels and natural resources, which cause an impact in environmental sustainability. This process is considered to be largely polluting because of the sizeable CO₂ emissions sent to the atmosphere. This situation leads to the search of new pozzolanic materials in order to substitute concrete, which is why the utilization of industrial residue becomes an option implying environmental and economic benefits.

The main objective on this thesis is to study the viability of the use of washed flying ashes resulting from the combustion of olive pomace produced at the biomass plant of La Loma (Villanueva del Arzobispo, Jaén) as a partial substitute of Portland concrete in the manufacture of concrete blocks. The ashes were washed with the aim to reduce their potassium content, as this element can entail blocks with fissures. This study expects to reach two effects: to valorise ashes providing them with a new potential use as prime material for concrete blocks and to contribute to the diminishing of greenhouse effect gases reducing Portland concrete consumption.

After a process of physical, chemical and mineralogical characterisation of the prime materials (Portland concrete and olive pomace washed flying ashes) the impact of the addition of different proportions of washed ashes (10-90% mass) to Portland concrete has been evaluated. The materials were pressure formed (10 MPa) and cured in water at room temperature for 28 days. The construction blocks obtained have been tested according to the different national and international regulations with the aim to find out their technological properties such as apparent density, apparent roughness, water absorption, water suction and compression resistance.

The findings indicate that the fabrication of Portland concrete and olive pomace washed ashes eco-blocks with an ashes content up to 40% show similar technological properties to sample blocks which contain only Portland concrete.

With this thesis it has been demonstrated the fact that the manufacture of these new construction eco-blocks which contain washed ashes from the combustion of olive pomace mean an environmentally-friendly solution to substitute traditional Portland concrete blocks, what leads to environmental and economic savings.

2. INTRODUCCION

2.1. Introducción y justificación.

Hoy en día, supone un reto que el desarrollo económico, la calidad del medio ambiente y el desarrollo sostenible vayan juntos para un bien en común. En esta situación, la reducción de emisión de contaminantes, la eficiencia energética y el aprovechamiento sostenible de recursos son los fines a tener en cuenta.

La fabricación de cemento Portland (CP) ha contribuido al desarrollo económico de la sociedad moderna, pero su fabricación, ha generado la producción de grandes emisiones asociadas de dióxido de carbono, contribuyendo de forma significativa al efecto invernadero.

El uso de menores cantidades de cemento Portland y grandes cantidades de adiciones puzolánicas y otros subproductos, es una buena alternativa para reducir las emisiones producidas en la fabricación del cemento Portland. La gran cantidad de residuos y subproductos industriales, como materias primas cerámicas de construcción, supone un reto para los investigadores y promueve el uso de materiales que minimizan los impactos ambientales, sociales, económicos y tecnológicos dando lugar a la sostenibilidad en la construcción. Entre los subproductos industriales, se encuentran las cenizas volantes que se producen de forma masiva, siendo su aprovechamiento de aproximadamente el 20 %, mientras que el resto es acumulado en vertederos causando graves problemas medioambientales.

Una forma de aprovechamiento de estas cenizas, es su incorporación en el sector de la construcción, quién consume la mayoría de subproductos con carácter puzolánico. Este sector se caracteriza por necesitar grandes recursos naturales y por un consumo intenso de energía. El ahorro y conservación de los recursos naturales y el uso de materiales alternativos para la construcción es una prioridad internacional y un eje básico de la economía circular.

Las cenizas volantes al tener propiedades puzolánicas reaccionan con el hidróxido cálcico producido en la hidratación del cemento, dando lugar a productos cementantes de naturaleza similar a los producidos en la hidratación del cemento Portland. Con objeto de acercarnos a los ejes básicos de la economía circular en este trabajo fin de grado se van a desarrollar nuevo eco-bloque sostenible obtenido mediante el proceso de cementación empleando como materias primas cemento portland y cenizas de la combustión de orujillo lavadas, debido a su alto contenido en potasio.

2.2 Cemento Portland.

El cemento portland es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que cuando se amasa con agua forma una pasta que fragua, endurece por reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido mantiene su resistencia y estabilidad incluso en contacto con agua. El cemento se obtiene a partir del clínker, un producto intermedio, que se produce por cocción de materias primas como calizas, arcillas y mineral de hierro, en una proporción adecuada a temperaturas próximas a 1450 °C. Los componentes de las materias primas, cuando se ven sometidos a las condiciones del horno de proceso, se transforman combinándose unos con otros y formando compuestos más complejos como: silicato tricálcico, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), silicato dicálcico $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S), aluminato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) y aluminoferrita tetracálcica $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). El clínker al molerse con yeso u otros aditivos da como resultado el cemento. La finalidad de añadir yeso al clínker es proporcionarle un mayor tiempo de fraguado, ya que con la adición de agua, el

clínker por si sólo fragua inmediatamente y no daría tiempo suficiente para su manipulación (Blanco Álvarez, 2011).

Según la normativa UNE-EN 197-1; 2011 (UNE-EN 197-1,2011), existen cinco tipos de cementos comunes, en función de la adición que se emplee para su fabricación:

- Tipo I (CEM I): cement Portland.
- Tipo II (CEM II): cemento portland compuesto.
- Tipo III (CEM III): cemento de horno alto.
- Tipo IV (CEM IV): cemento puzolánico.
- Tipo V (CEM V): cemento compuesto.

Los cementos portland o tipo I se obtienen por molienda conjunta del clínker y yeso que se utiliza como regulador del fraguado. En algunas ocasiones se puede añadir hasta un 5% de otros compuestos. Se emplean en obras comunes y de hormigón armado y presentan unas resistencias, como mínimo, de 32,5 ó 42,5MPa, dependiendo de la clase resistente donde se clasifiquen.

Los cementos portland con adiciones, también denominados cementos portland compuestos (tipo II), presentan un comportamiento intermedio entre los cementos tipo I y los cementos de escorias o puzolánicos (tipos III y IV), regulados con las mismas tipologías resistentes que los cementos tipo I, es decir, 32,5 y 42,5 MPa.

De los denominados cementos de alto horno o cementos tipo III, la norma considera tres subtipos en función de la proporción de adición añadida. Presentan poca retracción y un bajo calor de hidratación, por lo que son especialmente recomendados para su utilización en obras que necesiten una gran cantidad de material. Son muy sensibles a las bajas temperaturas y presentan endurecimiento tardío.

Los cementos puzolánicos se dividen, al igual que los cementos tipo III, en dos subtipos en función del porcentaje de adición. La ventaja que presentan estos tipos de cementos es que la puzolana es capaz de fijar la cal que se libera en el proceso de hidratación del cemento, por lo que evita que pueda reaccionar con otro compuesto externo y, por tanto, evita riesgos en ambientes agresivos. Además, esa reacción de la puzolana con la cal es una reacción lenta, por lo que con el paso del tiempo las resistencias mecánicas se ven mejoradas.

Por último, los cementos compuestos (tipo V) son aquellos constituidos por una mezcla de Clínter, escoria siderúrgica, puzolana y cenizas volantes. Presentan características intermedias entre los cemento tipo III y los tipo IV. (Gili, Montoya, 2000). También existe una clasificación por clase de resistencia mínima exigida para cada uno de ellos, la clase 32,5, la clase 42,5 y la clase 52,5.

La resistencia inicial de los cementos es la resistencia mecánica a la compresión a los 2 ó 7 días. Para cada clase de resistencia normal se definen dos clases de resistencias iniciales, una denominada resistencia inicial ordinaria, designada por la letra N, y otra clase con resistencia inicial elevada designada por la letra R. Existe una tercera denominación de baja resistencia inicial, indicada en este caso por la letra L, siendo aplicable sólo a los CEM III, denominados cementos de alto horno de baja resistencia inicial.

La designación de los cementos está normalizada, de manera que los cementos comunes (CEM) se identificarán al menos por el tipo y por los valores 32,5; 42,5 ó 52,5 que indican la clase de resistencia. Para indicar la clase de resistencia inicial se añade la letra N, R o L según corresponda.

En la Tabla 1 se recogen los requisitos mecánicos y físicos exigidos según los distintos valores de resistencia.

Clases de Resistencia	Resistencia a la compresión (MPa)				Tiempo de principio de fraguado minutos	Estabilidad a Volumen (Expansión) mm
	Resistencia Inicial		Resistencia Nominal			
	2 días	7 días	28 días			
32,5 L¹	-	≥12,0	≥32,5	≤52,5	≥75	≤10
32,5 N	-	≥16,0				
32,5 R	≥10,0	-				
42,5L¹	-	≥16,0	≥42,5	≤62,5	≥60	
42,5 N	≥10,0	-				
42,5 R	≥20,0	-				
52,5 L¹	≥10,0	-	≥52,5	-	≥45	
52,5 N	≥20,0	-				
52,5 R	≥30,0	-				

Tabla 1: Requisitos mecánicos y físicos de los cementos portland ordinarios.

El cemento utilizado en este estudio es el cemento Portland tipo II 42,5 R.

2.3 La biomasa como fuente de energía.

La evolución del petróleo, el carbón, y la distribución de otras fuentes de energía ha condicionado en gran medida las condiciones energéticas a lo largo de décadas pasadas. El medio ambiente y la competitividad económica han hecho que la política energética tanto europea como española tenga en cuenta la incorporación de nuevos recursos para el apoyo energético. En España la energía procedente de la biomasa está teniendo un crecimiento notable gracias al Plan de Desarrollo de Energía Renovables. En la comunidad autónoma Andaluza contiene una importante riqueza de biomasa, procedente de los cultivos de la aceituna y sus industrias derivadas. El uso de energía de biomasa permite la sustitución de combustibles fósiles, una mayor autosuficiencia y diversificación energética, y contribuye al mantenimiento de las actividades rurales.

En Andalucía existen 1.400.000 Ha de olivar, que en una campaña media producen unas 4.000.000 de toneladas de aceituna. De éstas, en torno a 3.700.000 t/año se destinan a obtención de aceite de oliva. Este cultivo y sus industrias producen una serie de subproductos con alto valor energético como: orujo, orujillo, hueso de aceituna y poda de olivar (MAPAMA ,2014).

Debido al potencial energético de la biomasa del olivar, en la actualidad, hay 18 estaciones de biomasa en Andalucía con una capacidad total instalada de 25.748 MW (Eliche-Quesada, Leite-Costa, 2016).

En el proceso de elaboración de aceite de oliva se obtiene como subproducto el orujo. Por cada tonelada de aceituna procesada se obtienen aproximadamente 0,2 toneladas de aceite de oliva y 0,8 toneladas de orujo. Por lo que, una campaña media genera 2.960.000 t/año de orujo con una humedad del 60-65% (MAPAMA, 2014).

El orujo, una vez seco y extraído su aceite, se transforma en orujillo. Este orujillo se utiliza como combustible para generar energía térmica y eléctrica. En una campaña media se generan unas 684.000 t/año de este residuo (Esencia de olivo, 2017).

Por tanto, la biomasa se sitúa en un marco energético en el que la sostenibilidad, la diversificación y un alto grado de autosuficiencia tiene un papel importante. No obstante, la combustión de biomasa al igual que la combustión de carbón genera un residuo, cenizas. Las cenizas producidas por el proceso de combustión son de dos tipos; cenizas de fondo y cenizas volantes. Las cenizas de fondo se producen en la parrilla y en la cámara de combustión y consisten en biomasa total o parcialmente quemada, mientras que las cenizas volantes son arrastradas por los gases de combustión que se recogen y precipitan en los filtros. El uso de orujillo como combustible genera una gran cantidad de cenizas (entre el 4% y el 8% de los residuos quemados).

2.3.1. Planta de biomasa La Loma.

La planta de biomasa La Loma situada en Villanueva del Arzobispo, Jaén, en el año 2016 contó con una potencia total de 32MW y una producción neta de 175 millones de kWh (Figura 1).



Figura 1. Vista general de la planta La Loma.

La Loma, planta de energía utiliza como combustible, para la producción de electricidad, el orujillo. El orujo es el subproducto que se produce en las extractoras como resultado del proceso de secado y extracción de aceite de orujo graso. Su fracción seca está compuesta por piel (15-30%), hueso (30-45%) y sólidos finos de pulpa (30- 50%). (Cruz-Peragón et al, 2006). Posee un porcentaje de humedad que varía entre el 9% y el 12%, y un poder calorífico en

torno a 4.200 Kcal/kg en base seca, lo que le confiere un elevado valor como combustible.

El orujillo se criba para separar la parte más fina de la gruesa. Mientras que la parte más fina se transporta al silo de alimentación de quemadores, la parte no cribada pasa a los molinos de martillos para su molienda hasta los valores de partícula solicitados. El proceso de producción de la central se basa en el ciclo termodinámico clásico de Rankine con combustión en caldera, turbina de vapor y condensación por aire. En la caldera diseñada para la combustión de orujillo se genera vapor que se lleva a una turbina, donde al expandirse cede su energía que se transforma en electricidad. Este ciclo se cierra mediante la condensación del vapor en unos aerocondensadores a la salida de la turbina reduciendo así el consumo de agua. La central de biomasa La Loma contribuye a eliminar los sobrantes de orujillo, cooperando con los problemas que pueda ocasionar en el medio ambiente.

2.4. Cenizas Volantes.

Las cenizas volantes (CV) según la norma EN-UNE-197-1;2011 (UNE-EN 197,2011) se definen como “aquellas cenizas obtenidas por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseoso de los hornos alimentados con carbón pulverizado o biomasa”. Las cenizas volantes secas son un polvo fino o arena de color gris. Sus características físicas y sus propiedades depende del tipo de biomasa o carbón empleado, tipo de caldera, temperatura de cocción, etc. Su tamaño antes del proceso de molienda se encuentra entre 0,2 y 200 μm . La variabilidad en la composición química que presenta las cenizas volantes es muy grande y depende del tipo de biomasa de la que proceden. Sus principales componentes son dióxido de silicio (SiO_2) y el trióxido de aluminio (AlO_3) y en menor medida Fe_2O_3 , CaO y carbono sin quemar, aunque pueden contener otros elementos en menor proporción como MgO , SO_3 , Na_2O y K_2O . No obstante, las cenizas de combustión de orujillo presentan una gran cantidad de K_2O debido a que es el componente principal del orujillo empleado como combustible.

2.4.1. Actividad puzolánica de las cenizas volantes.

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

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

Este fenómeno depende en la heterogeneidad de los componentes químicos y la mineralogía de las cenizas, así también como del tamaño de partícula de las cenizas y del grado de cristalización.

Por lo general, cuanto más finas sean las partículas de las cenizas y más vítrea sea, más reactividad presentan estas partículas. Muchos estudios encuentran una relación entre el grado de finura de las cenizas y la reactividad y su efecto en la resistencia (Lorenzo, 1993).

Según Mehta (1989) la hidratación de las cenizas volantes, en presencia del cemento portland, sucede en tres etapas: una vez que se amasan con agua las cenizas se recubren con una capa microscópica de gel que inhibe su hidratación, hasta que alcanza un nivel de concentración de iones o alcalinidad suficiente para atravesar dicha capa y activar la parte amorfa de las cenizas. Una segunda etapa cinética, consiste en mantener esta alcalinidad en la fase acuosa. La tercera etapa es la ya nombrada anteriormente, reacción puzolánica, es la reacción lenta y principal, donde los hidróxidos formados por el cemento utilizado se consumen y originan dichos geles.

Por tanto, no solo son importantes las características de las cenizas volantes, sino también del tipo de cemento utilizado y del grado de álcalis que tenga, puesto que está relacionado con la reactividad de las cenizas y con el posterior desarrollo de la resistencia.

2.4.2. Cenizas como materiales de construcción.

Como se ha mencionado anteriormente, los procesos de combustión de biomasa generan como residuo gran cantidad de cenizas, cuya eliminación es perjudicial para el medio ambiente y costosa económicamente. De la gran cantidad de cenizas volantes generadas en España, sólo se aprovecha el 20 %, siendo el 80 % restante acumulada en vertederos autorizados cercanos a las centrales eléctricas ocasionando contaminación en el suelo, el agua y el aire por lo que esta alternativa es la menos atractiva desde el punto de vista ambiental.

En la actualidad se está estudiando la posibilidad de aprovechar las cenizas volantes en el sector de la construcción. Las cenizas de orujillo debido a su alto contenido en potasio se pueden utilizar principalmente como fertilizante (Nogales et al. ,2006). Otros estudios describen el uso de cenizas de orujillo de oliva como enmienda del suelo como adsorbente para eliminar los iones de cobre (Cu^{2+}) de soluciones acuosas (Bouzid et al. 2008) como materias primas para productos a base de cemento (Cuenca et al.,2013) y como material de construcción (de la Casa & Castro, 2014; Fernández-Pereira et al., 2011). Así, aunque pocos estudios han evaluado la valorización de cenizas de orujillo de oliva, muchos autores han descrito la recuperación de cenizas de biomasa como materia prima para la obtención de cementos, hormigones, morteros, ladrillos cerámicos, bloques de construcción, materiales refractarios y aislantes térmicos y acústicos (Cabrera et al.,2014; Hinojosa et al.,2014; Chmielarz, 2012; Maschio et al., 2011; Pavšič et al., 2014; Pérez-Villarejo et al., 2015) debido a razones económicas con objeto de abaratar costes de producción y de tipo ecológico por los graves problemas de almacenamiento y problemas medio-ambientales que generan estos residuos.

2.5. Objetivos.

El objetivo general del proyecto es la valorización y aprovechamiento de las cenizas de combustión de orujillo lavadas para la obtención de materiales de construcción sostenibles, bloques de cemento, empleando el método de producción de cementación.

Además en el proyecto se pretende alcanzar los siguientes Objetivos Técnicos:

- Caracterización mineralógica, físico-química y microestructural de las materias primas empleadas (cenizas de orujillo lavadas y cemento portland) y su influencia en el producto final.
- Estudiar y analizar las distintas proporciones de cenizas volantes de orujillo lavadas a adicionar al cemento portland para obtener bloques de cemento que cumplan la normativa UNE-EN 771-2; 2017 (UNE-EN 771, 2017).
- Estudiar las propiedades físicas y mecánicas de los bloques de cemento obtenidos de acuerdo con la normativa vigente. Se realizarán también estudios de lixiviación.

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

- Estudiar que los nuevos bloques cenizas volantes de orujillo lavadas-cemento Portland desarrollados presentan posibilidades para desarrollar un producto de construcción con unas prestaciones o ventajas competitivas, especialmente en sostenibilidad, superiores a las que presentan los bloques que no incorporan residuo, al suponer su incorporación tanto un ahorro de materia prima economizando el proceso de producción.
- Proporcionar a las industrias que emplea como combustible la biomasa de orujillo una retirada sostenible, estableciendo la cantidad máxima de este tipo de ceniza que se puede valorizar mediante su uso como materia prima para la fabricación de bloques de construcción.
- Además se pretende poner a disposición de la industria de la construcción una alternativa fiable, innovadora, ecológica,

económicamente viable y competitiva para la producción de bloques. Así como dar un beneficio al medio ambiente, reduciendo la cantidad de cenizas que se depositan en vertedero y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero reduciendo el consumo de cemento portland.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1 Caracterización de las materias primas.

3.1.1 Caracterización química.

3.1.1.1. Determinación del pH y conductividad del lixiviado.

La medida del pH y de la conductividad del lixiviado del lavado de las cenizas, se llevó a cabo con un PHmetro-conductímetro Metro hn Robotec USB 855XL instrument previa calibración del mismo.

3.1.1.2. Análisis elemental.

El análisis elemental consiste en la determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presentes en las materias primas. Su determinación se obtiene mediante combustión de las muestras a 950°C en atmósfera de O₂ usando el analizador elemental CHNS-O ThermoFinnigan Flash EA 1112 (Figura 2). Los gases resultantes de la combustión son transportados por el gas portador a través de un tubo de reducción, donde se separan en una columna cromatografía y son detectados por el detector de conductividad térmica (T.C.D.), que da una señal de salida proporcional a la concentración de los componentes individuales en la mezcla.



Figura 2. *Analizador elemental CHNS-O.*

3.1.1.3. *Fluorescencia de Rayos X.*

La composición química de los materiales empleados se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) usando el equipo Philips Magix Pro (PW-2440) (Figura 3), espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X. Se trata de una técnica que consiste en excitar la muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación incidente expulsa electrones de capas interiores del átomo y los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes. El exceso energético se disipa en forma de fotones. Esta radiación es característica de cada elemento dentro del espectro.



Figura 3. *Espectrómetro esencial de longitud de onda dispersiva con generador de rayos X.*

3.1.2. Caracterización física.

3.1.2.1. Determinación en contenido en humedad y contenido en materia orgánica.

La determinación del contenido en humedad y materia orgánica se realizó siguiendo la norma ASTM D-2974, 1987 (ASTM D-2974, 1987). Para la determinación de la humedad las muestras con un peso conocido se secaron en estufa a 105°C durante 24 horas hasta masa constante. El valor de humedad se expresó en porcentaje:

$$\% \text{ humedad} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde m_i es la masa inicial de la muestra y m_f la masa final tras el proceso de secado.

El contenido en materia orgánica de la muestra detallada se obtiene por ignición a 440 °C. La sustancia que queda después de la ignición son las cenizas.

$$\% \text{ Materia orgánica} = (m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}) \times 100 \quad \text{Ec. (2)}$$

3.1.2.2. Distribución de tamaño de partícula.

Para la distribución del tamaño de partícula de las cenizas de orujillo y del cemento portland se utilizó un equipo Malvern-Mastersizer 2.000. El equipo analiza la distribución del tamaño de partícula de cualquier material sólido disperso en medio líquido, en un rango comprendido entre 0,02 y 1.500 micras con la tecnología de Difracción de luz Láser.

3.1.2.3. Determinación de la densidad relativa y superficie específica.

Para la determinación de la densidad relativa se empleó el frasco volumétrico de LeChatelier y para la determinación de la superficie específica se empleó el método de Blaine.

3.1.3 Caracterización mineralógica (DRX).

La identificación y cuantificación del contenido en fases cristalinas tanto en las materias primas como en los bloques de cemento portland-cenizas volantes de orujo lavadas se ha llevado a cabo mediante Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en incidir un haz de rayos X, con un determinado ángulo, sobre la muestra. Al incidir, parte del haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, determinando así las fases cristalinas.

Las fases cristalinas se evaluaron en un difractómetro automatizado de rayos X X'Pert Pro MPD (PANalytical) equipado con Ge (111) monocromo primario, usando radiación Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) monocromático y un detector de rayos X. La posterior identificación de las fases cristalinas mediante el software High Score Plus de PANalytical utilizando la base de datos COD_201.

3.1.4. Caracterización microestructural.

La microscopía electrónica de barrido se utiliza para el estudio de la topografía de la superficie y la morfología de materiales sólidos. Es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra utilizando las interacciones electrón-materia, llegando a obtener imágenes con apariencia tridimensional gracias a la profundidad del foco y al contraste topográfico.

Las materias primas y los bloques se analizaron usando un microscópico electrónico de barrido de alta resolución JEOL SM 840y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX) (Figura 4).



Figura 4. Microscopio FE-SEM.

3.2. Preparación de los bloques de cemento-cenizas volantes de orujillo lavadas.

Tras los resultados obtenidos en la fase de caracterización de las materias primas, se trabajó en la realización de las mezclas para la obtención de bloques de cemento-cenizas volantes de orujillo lavadas según la norma UNE-EN-771-2, 2016 (UNE-EN 771-2,2016)

El diagrama de flujo de la preparación los bloques de cemento se muestra en la figura 5:

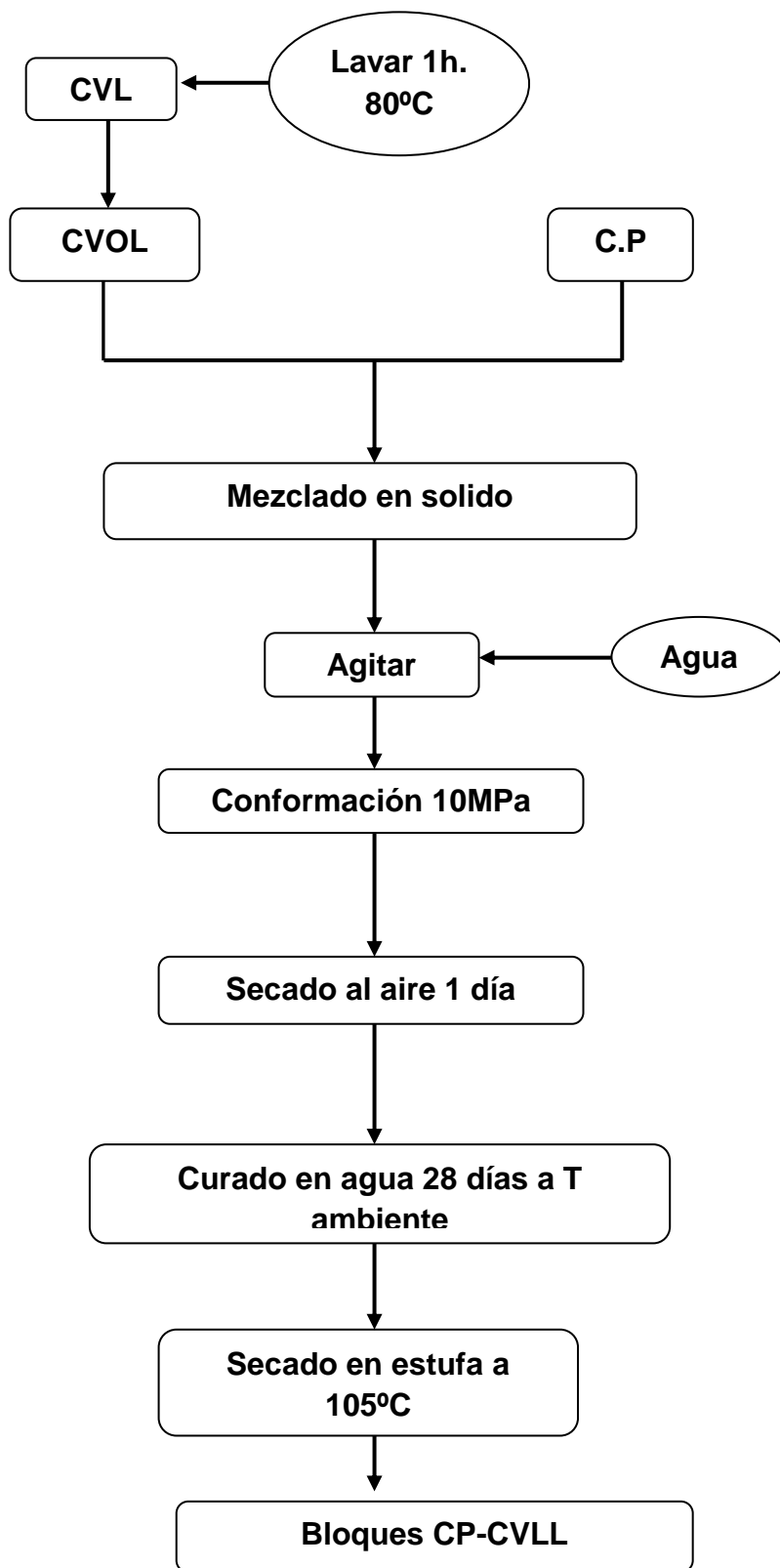


Figura 5. Diagrama de flujo de conformación de los bloques de cemento-cenizas volantes de orujo lavadas.

CVL Cenizas volantes Loma.

CVOL: Cenizas volantes Loma lavadas.

CP: Cemento Portland.

3.2.1. *Proceso de lavado, mezclado y agitación.*

En primer lugar las cenizas volantes fueron lavadas en proporciones 1/4 % en peso, cenizas/agua, durante una hora en agitación a 80°C. Posteriormente se filtran y secan en estufa a 105 °C, el lixiviado se le analiza el pH, la conductividad y los elementos químicos mediante ICP-masa (Figura 6).



Figura 6. *Proceso de lavado de las cenizas.*

Una vez lavadas las cenizas se procede a su secado en estufa a 105 °C. A continuación se pesan las cantidades adecuadas de cemento portland (CP) y cenizas volantes de orujo lavadas (CVOL) en diferentes proporciones en peso (0-90% en peso de CVOL). Las materias primas se mezclaron empleando una amasadora, primero en seco y a continuación se adicionó la cantidad de agua necesaria (7% - 17% en peso) para obtener una plasticidad adecuada y ausencia de defectos en la etapa de moldeo por compresión.

Las cenizas fueron lavadas con objeto de reducir el contenido en álcalis, fundamentalmente potasio presente en cantidades muy elevadas, ya que producen reacciones expansivas debido a que los silicatos y carbonatos de calcio y magnesio presentes en el CP y la sílice de las cenizas reaccionan con los hidróxidos de calcio y forman un gel. Este gel produce un aumento de volumen al absorber agua debido a las reacciones silicato-sílice-álcalis, que puede dar lugar a fisuraciones y expansiones dentro de los bloques fabricados

(Ichikawa, 2009). Disminuyendo la cantidad de potasio en las cenizas, los silicatos, carbonatos y sílice no son atacados en gran medida y no se produce el gel evitando las fisuras.

3.2.2. Conformación y secado durante un día.

Una vez homogeneizado las materias primas, se procedió a realizar las probetas empleándose una prensa hidráulica Morh & Federhaff Ac Mannheim, (Figura 7) alcanzando una presión de confinamiento de 10 MPa. y un punzón normalizado de confinamiento de probetas.

Siguientes dimensiones:

- Longitud: 60 mm.
- Anchura: 30 mm

El espesor de las probetas es función de la cantidad de material que se incorpora. Nuestras probetas de 40 g de peso, adquirieron un espesor de aproximadamente 14 mm.

Después se secaron de forma natural durante 1 día, para dotar a los bloques de cierta resistencia mecánica temprana.



Figura 7. Prensa hidráulica.

3.2.3. Curación y secado.

A continuación los bloques se someten al proceso de curado, donde las probetas son sumergidas en agua durante 28 días a temperatura ambiente (20°C, temperatura del mes de febrero en el laboratorio) de acuerdo con la norma EN 12390-2; 2009 (UNE-EN 12390, 2009), para que tengan lugar las reacciones de hidratación. (Figura8)



Figura 8. *Proceso de curado de las muestras en agua durante 28 días.*

Tras el proceso de curado los bloques se secaron en estufa a 105°C hasta pesada constante. Las probetas se designan como xCP- yCVOL donde x indica el % en peso de cemento porlandt, e y él % en cenizas volantes de orujo lavadas. Para resultados comparativos se fabricaron ocho probetas de cada serie.

3.3. Caracterización de las muestras de bloques de CP-CVOL.

3.3.1. Caracterización física.

3.3.1.1 Dimensiones de las probetas.

Las dimensiones de los especímenes conformados se midieron de acuerdo con la norma EN 772-16; 2011. (UNE-EN 772-16, 2011).

La medición se realizó aproximadamente a la mitad de la probeta, y se determinó el largo, ancho y espesor de cada muestra.

3.3.1.2. Espectroscopia IR.

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

3.3.1.3. Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua.

La absorción de agua, medida indirecta de la porosidad abierta se determinó de acuerdo con la norma EN 772-21; 2011(UNE-EN 772-21, 2011).

En primer lugar se determina el peso seco, D. Para ello las probetas se desecan en estufa a 100-110 °C, pesándolas a las 24 h de desecación. Si la diferencia de peso es inferior al 0.1 % entre dos pesadas consecutivas se dan por desecadas. En caso contrario, se continúa desecando y pesando hasta que la diferencia entre pesadas consecutivas sea inferior al límite señalado. La última pesada es el peso en seco, D con una precisión de 0.1 g.

Para determinar el peso saturado, W, una vez se saca del agua cada probeta después de al menos 24 h de inmersión, se seca con un paño de algodón para eliminar todas las gotas de agua de la superficie y se determina el peso saturado con una precisión de 0.1 g. El agua absorbida es la diferencia entre W-D.

La absorción de agua se calcula mediante la expresión:

$$A(\%) = \frac{(W-D)}{D} \times 100 \quad \text{Ec. (3)}$$

Para determinar la porosidad aparente y la densidad aparente se debe obtener el peso suspendido, S, en una balanza hidrostática, Para ello se colocan las probetas sobre la bandeja que va a sumergirse dentro de un recipiente lleno de agua destilada a 22°C, esta bandeja esta sujeta por la balanza la cual nos va a dar su masa en g una vez, que nuestra probeta se sumerge en el agua.

La porosidad aparente, P, se obtiene a partir de la expresión:

$$P(\%) = \left[\frac{W-D}{W-S} \right] \times 100 \quad \text{Ec. (4)}$$

Y la densidad aparente, B, en gramos por centímetro cúbico se calcula a través de la expresión:

$$B \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{D}{W-S} \quad \text{Ec. (5)}$$

3.3.1.4. *Succión de agua*

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

Con este ensayo obtenemos la cantidad de agua que puede ascender por tensión capilar en una pieza.

El procedimiento consiste en secar las probetas a 105°C hasta peso constante P_i . Se midió la superficie de la cara de la probeta que iba a entrar en contacto con el agua (cm^2). Se llenó una placa Petri con una cantidad de agua para que, al introducir la pieza, quedara cubierto aproximadamente 3 mm. Después de un minuto sumergido, se sacó la probeta, se secó superficialmente y se obtuvo su peso, Q_i .

La succión de agua, expresada en gramos por centímetro cuadrado y minuto, con precisión de $0,01 \text{ g/cm}^2\cdot\text{min.}$, viene expresada:

$$S \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right) = \frac{Q_i - P_i}{A} \quad \text{Ec. (6)}$$

3.3.2. *Estudio microestructural.*

La microestructura de los eco-bloques se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL SM 840 y la Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) para análisis químico (20 kV) para determinar la proporción de constituyentes. Las muestras se colocaron sobre una rejilla de aluminio y se recubrieron con carbono usando el dispositivo de pulverización iónica JEOL JFC 1100.

La microscopía electrónica de barrido se utiliza para conocer la morfología de materiales sólidos. Es una técnica que produce imágenes de alta resolución utilizando las interacciones electrón-materia, llegando a obtener imágenes con apariencia tridimensional.

3.3.3. Comportamiento mecánico. Resistencia a la compresión.

La resistencia a la compresión es la tensión de rotura de la probeta tras ejercer un esfuerzo axial de compresión en dirección perpendicular a la cara de apoyo de la probeta. Indica el esfuerzo de compresión que es capaz de soportar, lo que la convierte en una de las pruebas más importantes y útiles cuando se busca un uso estructural.

Para este ensayo, se estudiaron seis muestras. Las pruebas de resistencia a la compresión se realizaron de acuerdo con la norma UNE-EN 772-1: 2011(UNE-EN 772-1, 2011) en una prensa de laboratorio MTS 810 Material Testing Systems. Se midió el área de ambas superficies de apoyo y se tomó la media. Todas las muestras se sometieron a una resistencia normal progresivamente creciente, con la carga aplicada centrada en la superficie superior de la muestra hasta la rotura. La resistencia a la compresión de cada muestra se obtuvo dividiendo la carga máxima por la superficie media de ambas superficies de apoyo, expresada en MPa con una precisión de 0,1 MPa (Figura 9).

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad \text{Ec. (7)}$$



Figura 9. Máquina para ensayo de resistencia a compresión. MTS 810. Material Test System.

3.3.4. Test de lixiviación.

Por último, para determinar la inmovilización de los contaminantes inorgánicos presentes en los boques CP-CVOL y determinar si da lugar a un material de construcción “peligroso”, se realizó una prueba de lixiviación de los metales pesados.

Se estudió utilizando el procedimiento TCLP de acuerdo con el método EPA 1311 (Method 1311, 1992).

La fase sólida con un tamaño de partícula inferior a 150 μm , se pesa y se mezcla con una cantidad de fluido extractante (función de la alcalinidad de la fase sólida del residuo según indica la norma) igual a 20 veces el peso de la fase sólida. El fluido se obtuvo combinando 64,3 ml de NaOH (1N) y 5,7 ml de ácido acético glacial y enrasando con agua destilada hasta 1 litro. Se colocó la mezcla en un sistema rotatorio, haciéndose girar a 30 ± 2 r.p.m. durante 24 horas, manteniendo la temperatura en $22 \pm 3^\circ\text{C}$, obteniéndose el extracto TCLP tras un proceso de filtrado final (filtro de nitrato de celulosa 0,6 micrómetros).

Las concentraciones en el filtrado se midieron con un Espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES Agilent 7500).

4. RESULTADO Y DISCUSIÓN.

4.1. Caracterización de los lixiviados de cenizas de orujo de oliva.

La Tabla 2 muestra la caracterización físico-química de los lixiviados de cenizas de orujillo. El lixiviado es altamente alcalino ($\text{pH} = 12,51$), principalmente debido a su contenido de sal soluble, hidróxido potásico y carbonatos, presentado una conductividad que indica la solubilidad de sales. El contenido en K en el lixiviado es elevado indicando una recuperación del mismo.

pH	12,51
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	115,4
Na (ppm)	-
K (ppm)	3735
Ca (ppm)	3,21
Mg (ppm)	-
Fe (ppm)	0,33
Mn (ppm)	0,04
P (ppm)	7,45

Tabla 2. Caracterización físico-química de lixiviados procedentes del lavado de cenizas de orujillo.

4.2. Caracterización de las materias primas.

4.2.1 Superficie específica, pH, carbonatos y densidad aparente.

En la Tabla 3 se recogen los valores obtenidos de pH, contenido en carbonatos, superficie específica y densidad relativa de las materias primas, cenizas de orujillo lavadas (CVOL) y del cemento portland (CP).

Muestra	pH	Carbonatos (%)	Área superficial (cm^2/g)	Densidad aparente (g/cm^3)
CVOL	10,7	32,76 \pm 0,36	4224	3,398
CP	11,8	16,98 \pm 0,96	3670	2,840

Tabla 3. Valores de pH, carbonatos, área superficial y densidad aparente de las materias primas.

Tanto las CVOL como el CP presentan PH altos que favorecen la reacción puzolánica entre la sílice y la alúmina presentes en las materias primas en fase húmeda. Los valores de la superficie específica de los residuos obtenidos por el método Blaine (Cebrian y Pisonero, 1971) son más altos para las cenizas (4.224 cm^2/g) que para el cemento portland (3.670 cm^2/g). Mientras más alta

sea la superficie específica mayor será la actividad puzolánica entre la sílice de las cenizas y la cal del cemento.

Los valores de densidad relativa obtenidos indican valores similares para ambas materias primas siguiendo más ligero el CP.

4.2.2 Distribución granulométrica

La distribución del tamaño de partícula del residuo empleado como materia prima y del CP se presenta en la Figura 10. Los tamaños de partícula del CP son más finos que los de la CVOL, como muestra el tamaño medio de partícula, D_{50} , que oscila entre 10,64 μm para el CP hasta 64,00 μm para las CVO. El porcentaje de partículas finas (<2 mm) varía desde el 1,52 % en volumen hasta el 11,95 % en volumen para las CVOL y CP respectivamente (Tabla 4). Las cenizas de orujillo están constituidas fundamentalmente por partículas del tamaño de la arena y del limo, mientras que el CP está formado por un 86,30% de partículas del tamaño de la arena y un 1,75% de partículas de tamaño de limo. En el caso de las CVOL el 90 % de partículas tienen un tamaño inferior a 200 μm , mientras que en el cemento Portland están por debajo de 35,56 micras lo que indica la mayor finura de éste último. 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 partículas (mm)	CVO (% part.)	CP (% part.)
Contenido en arcilla (< 0.002)	1,52	11,95
Contenido en limo (0.002-0.063)	43,16	86,30
Contenido en arena (0.063 -2)	55,33	1,75

Tabla 4. Distribución de tamaño de partícula de las cenizas volantes de orujillo y cemento portland.

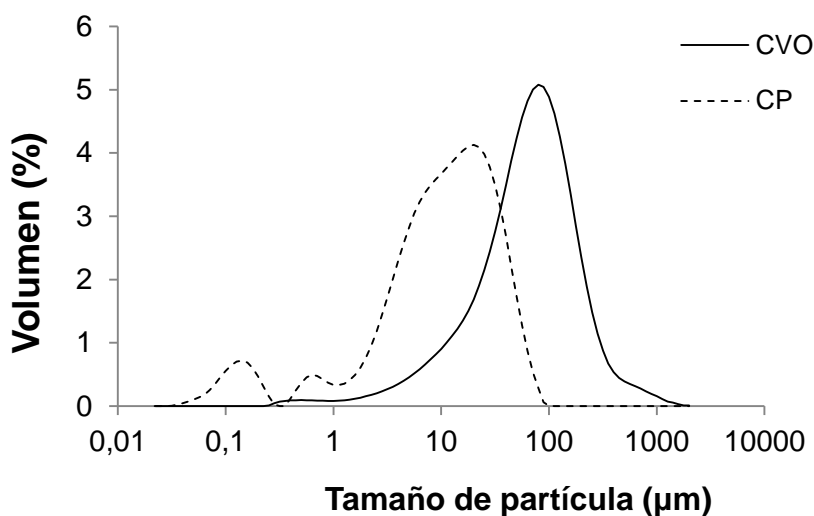


Figura 10. Distribución de tamaño de partícula de las cenizas volantes de orujillo y cemento portland.

4.2.3 Análisis elemental (CHNS-O)

El análisis CNHS (Tabla 5) muestra que las CVOL lavadas están formadas básicamente por carbono (2,6 %), con cantidades más pequeñas de hidrógeno, nitrógeno y azufre. El contenido en carbono es equivalente al carbono orgánico y al carbono de los carbonatos. El pequeño porcentaje de carbono en las cenizas indica una combustión eficiente del orujillo. El cemento Portland no contiene prácticamente nitrógeno, teniendo una presencia importante de azufre (0,42 %). Su contenido en carbono (0,66 %) proviene de la descomposición de la calcita.

Muestra	Materia orgánica(%) ^a	%C	% H	%N	%S
CVOL	5,013±0.15	2,585±0,05	0,698±0,013	0,026±0,00	0,033±0,005
CP	-	0,657 ± 0,013	0,160±0.011	0,003 ± 0.04	0,420±0,012

^(a)Determinado de acuerdo con ASTM D-2974

Tabla 5. Materia orgánica y análisis elemental (CNHS-O) del CP y de las CVOL

4.2.4 Fluorescencia de rayos X (FRX).

La composición química de las materias primas determinada por FRX se muestra en la Tabla 6. Las cenizas volantes de orujillo lavadas son ricas en óxido de potasio (21,14 %), junto con óxidos de calcio (18,4%) y sílice (15,11 %). El contenido en potasio se ha reducido prácticamente a la mitad tras el proceso de lavado. Los contenidos en P_2O_5 , MgO, Al_2O_3 y Fe_2O_3 se encuentran entre un 2,3 -4,6 %. El contenido en cloro es del 0,8 %. La presencia de K_2O y cloro en materiales cementantes puede disminuir la durabilidad debido al deterioro de la microestructura. El contenido de estos compuestos se ha reducido considerablemente tras el proceso de lavado de las cenizas, ya que las cenizas sin lavar contienen un 43,15% de K_2O y un 2,29 % de Cl.

Los componentes mayoritarios del cemento portland son el CaO (58,3 %) y el SiO_2 (21,3 %) conteniendo además Al_2O_3 (5,9%), Fe_2O_3 (3,9 %) y SO_3 (4,0 %).

Componente (%)	CVLL	CP
SiO_2	15,11	21,33
Al_2O_3	3,13	5,89
CaO	18,41	58,32
Fe_2O_3	2,32	3,87
MgO	4,19	1,39
K_2O	21,14	0,88
MnO	0,06	0,06
Na_2O	0,26	0,91
SO_3	-	4,03
Cl	0,82	0,08
P_2O_5	4,56	0,08
TiO_2	0,24	0,43
LOI	14,08	2,61

Tabla 6. Composición química de las cenizas volantes de orujillo lavadas y del cemento portland

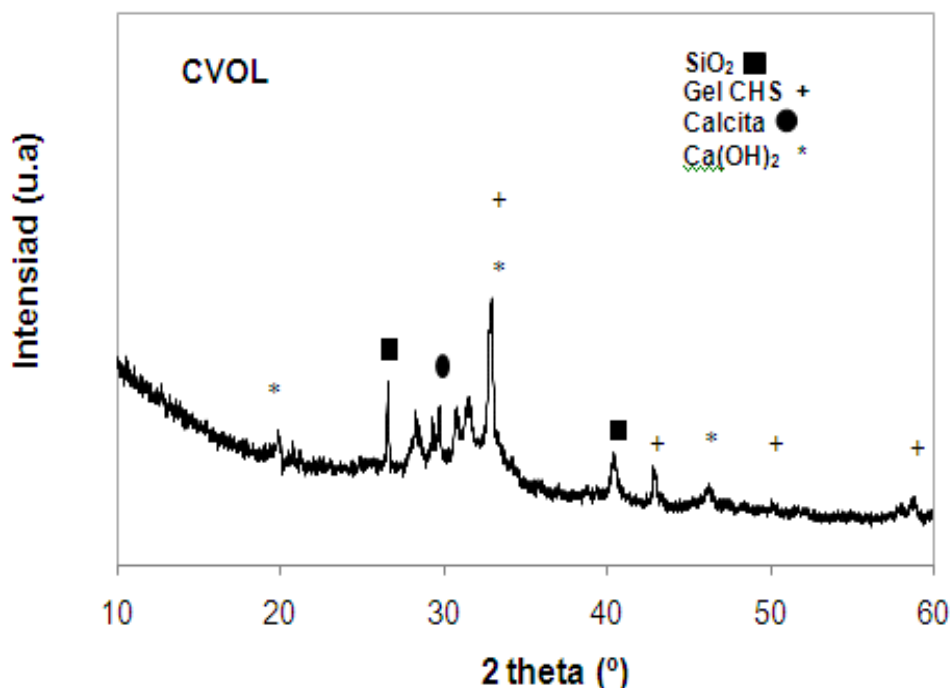
4.2.5 Caracterización mineralógica (DRX).

Según su composición química, las CVLL se clasifican como tipo " C ", estando formadas comúnmente por carbonatos, oxihidróxidos, silicatos y algunos fosfatos y sulfatos (Vassilev et al., 2013).

El patrón de difracción de rayos-X de las CVLL (Figura 11) indica la presencia del silicato de calcio, larnita (Ca_2SiO_4), y de fases de potasio como arcarnita (K_2SO_4) y silvita (KCl) y la presencia de carbonatos como dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Las fases ricas en potasio se deben a que el tipo de combustible empleado orujillo es rico en estos álcalis, a pesar de la etapa de lavado, aún contiene una cantidad considerable de este elemento.

En el cemento Portland tipo II se observan los picos de difracción de la alita (C_3S) y belita (C_2S), presentando en menor proporción aluminato tricálcico, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) y aluminoferrita tetracálcica $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF).



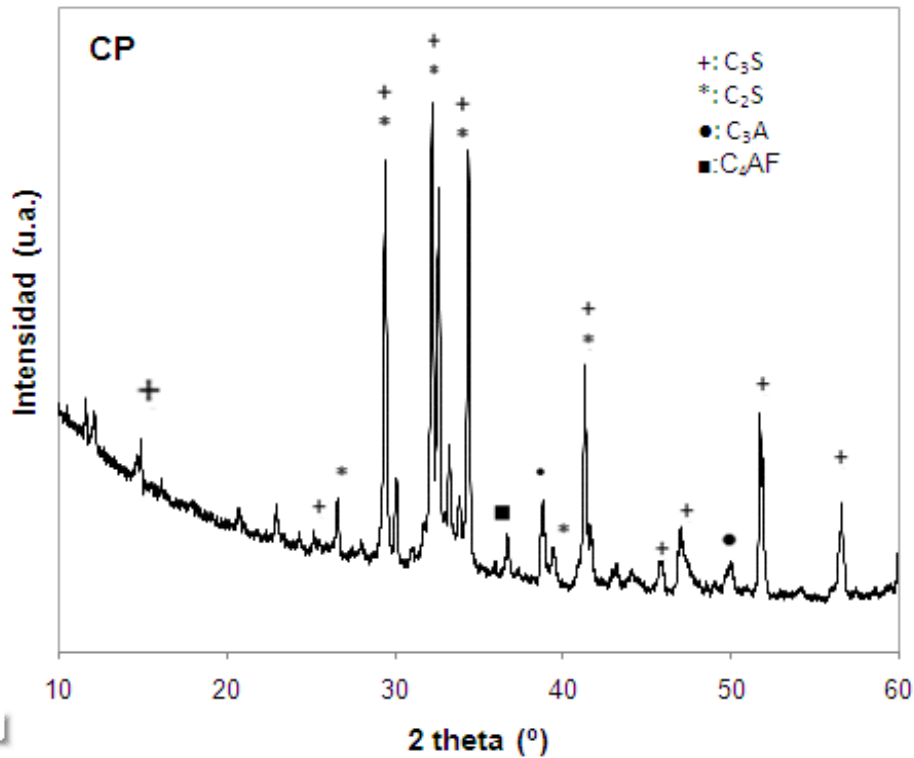


Figura 11. DRX de las CVOL y del CP

4.2.6 Caracterización microestructural (SEM).

El estudio morfológico de las cenizas volantes de combustión de orujillo y del cemento portland (figura 12) se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y análisis EDAX. Se observa que las CVOL están formadas por partículas esféricas y una alta proporción de partículas irregulares angulares. Todas las partículas tienen una composición similar rica en K, Si y Ca presentando en menor extensión otros elementos como Mg, Fe, P, S y Cl.

Para el cemento Portland se observan partículas con gran variedad de tamaños, de menor tamaño que las de las cenizas, y formas irregulares, presentando también partículas esféricas. El análisis EDAX muestra que las partículas irregulares están compuestas principalmente por calcio conteniendo también Si, Al, Mg, Fe y S. Las partículas esféricas son más ricas en Si y Al conteniendo cantidades menores de K. Las imágenes SEM confirman el mayor tamaño de partícula de las CVOL.

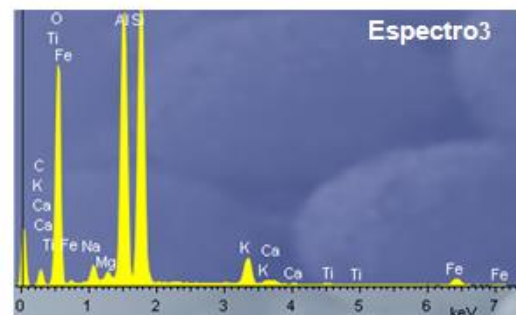
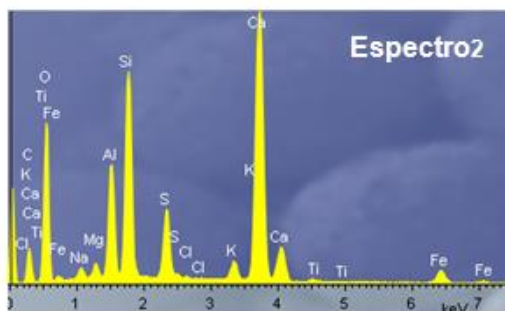
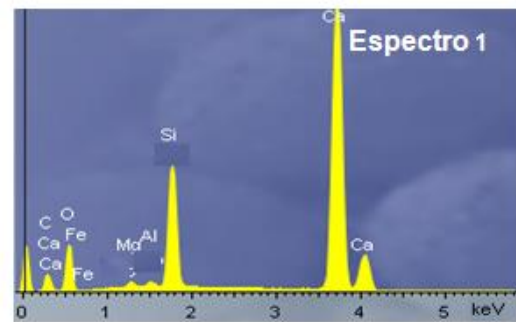
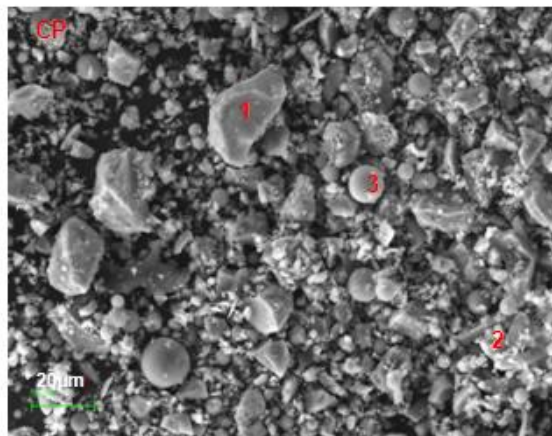
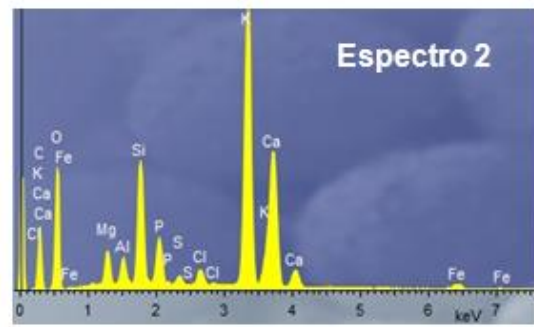
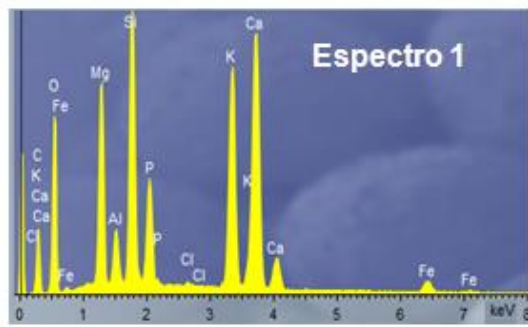
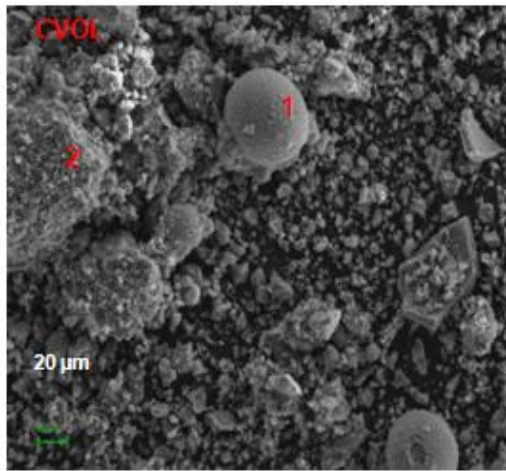


Figura 12. Imágenes SEM-EDAX de las CVOL (2Kx) y del CP (4,5 Kx)

4.3. Caracterización de los bloques cemento portland-cenizas volantes de orujo lavadas.

Los bloques de este estudio fueron producidos empleando las cenizas de combustión de orujillo lavadas como sustituyente del cemento portland en diferente proporciones. La cantidad de cenizas volantes de orujillo lavadas introducidas en los bloques de cemento fue del 10% hasta el 90 % en peso. Se observa que los bloques CP-CVOL con bajo contenido en cenizas con menos quebradizos después de la etapa de curado en agua. El color de los bloques es marrón-grisáceo y apenas varía con la adición del material puzolánico (Figura 13).

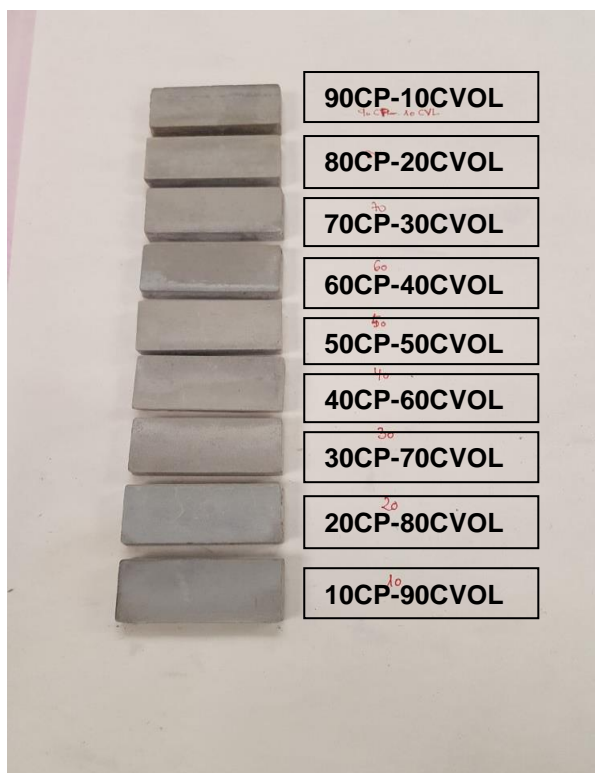


Figura 13. Probetas con los distintos porcentajes de CVOL.

4.3.1 Caracterización mineralógica. DRX

Los patrones de difracción de rayos-X de los bloques CP-CVOL indican que la fase cristalina más abundante es la calcita, junto con el gel de silicato cálcico CHS. Observándose picos de difracción correspondientes al cuarzo y la

portlandita (Figura 14 y 15). El bloque de CP presenta un pequeño pico a $2\theta=8,6^\circ$ correspondiente a la fase etringita, un sulfoaluminato de calcio hidratado. La incorporación de CVOL no produce una variación significativa en las fases mineralógicas cristalinas con respecto al bloque control conteniendo sólo CP, incrementando la cristalinidad de las muestras con mayor contenido en CVOL

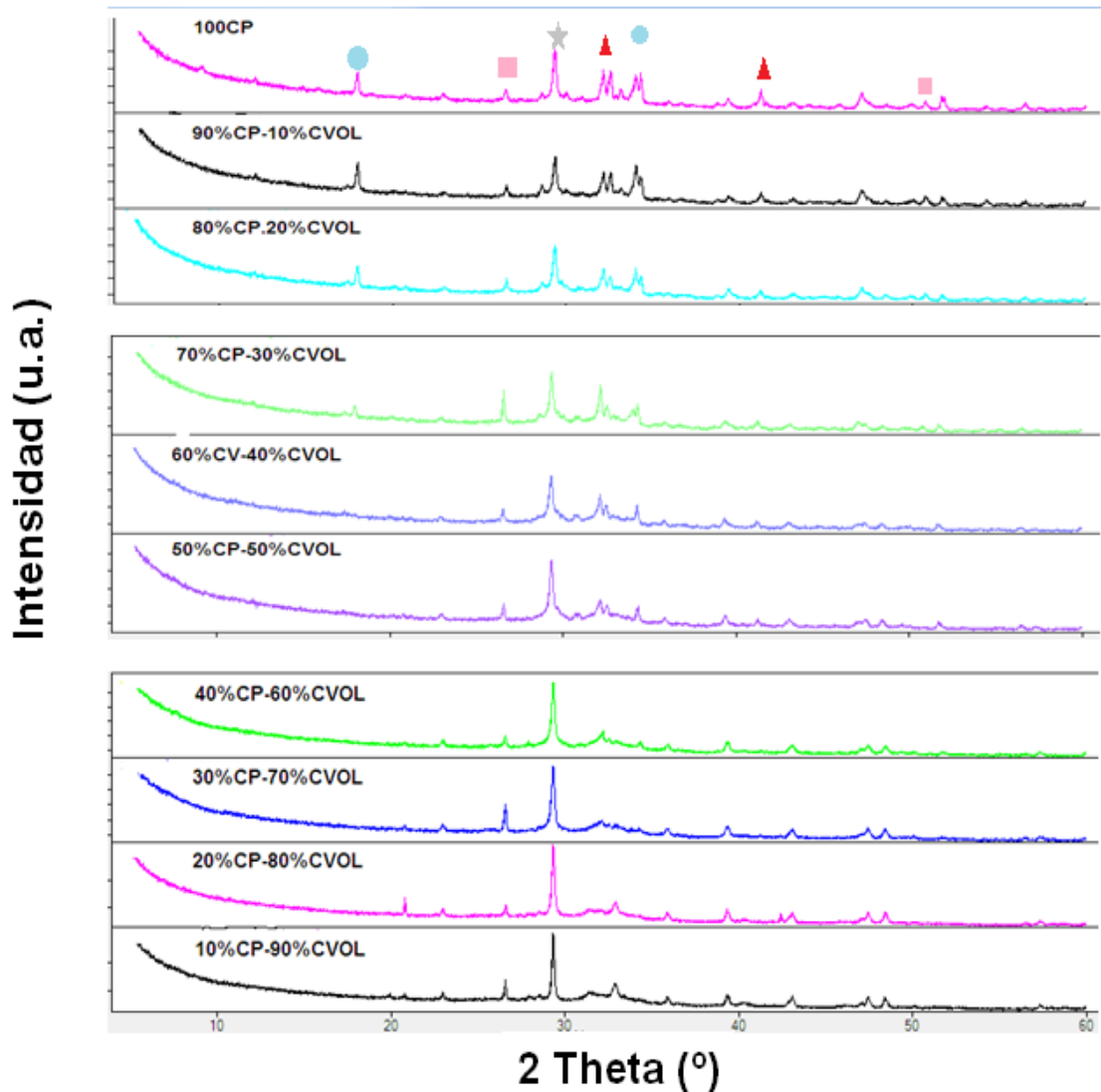


Figura 14. DRX de los bloques CP-CVOL

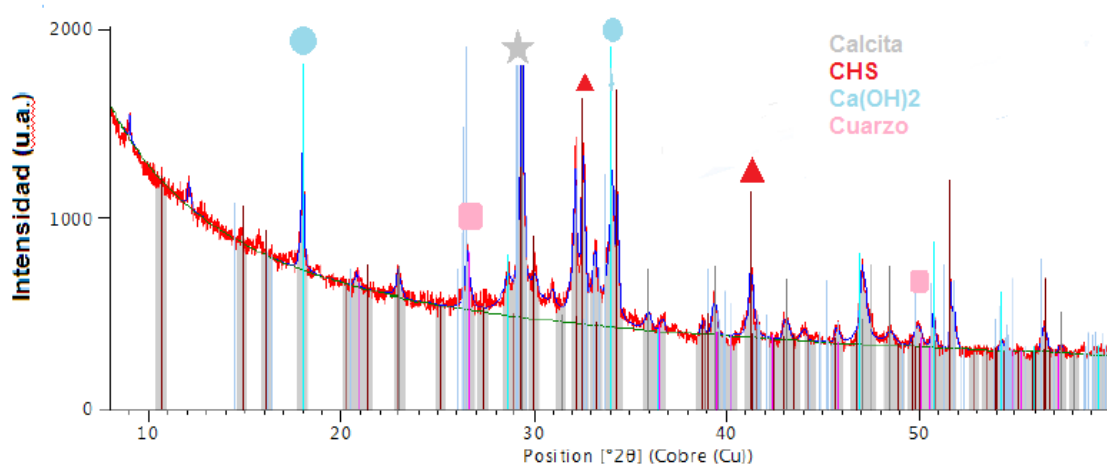


Figura 15. DRX de los bloques de cemento Portland.

4.3.2 Espectrografía infrarroja FTIR.

En los espectros de Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se puede observar la presencia de tres regiones, observándose prácticamente las mismas bandas para las muestras que contienen CVOL, que en la muestra control conteniendo CP, aunque con ligeros desplazamientos (Figura 16). En la región de $3.800-2.000\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda muy ancha centrada a aproximadamente 3.410 cm^{-1} relacionada con los modos de vibración de alargamiento de las moléculas de agua presentes en el gel de silicato cálcico hidratado (CSH) formado durante la hidratación del cemento y de las CVOL. En la región comprendida entre 1.800 y 1.200 cm^{-1} , se observa la presencia de una banda intensa centrada, a 1.411 cm^{-1} asignada a los modos de vibración del $(\text{CO}_3)^{2-}$, que confirma la presencia de carbonatos debido a la reacción del CO_2 atmosférico con la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) producida en las reacciones de hidratación del cemento, como ya indican los datos de DRX. Esta banda es más intensa a medida que se incrementa la cantidad de CVOL, debido a la mayor cantidad de carbonatos del residuo.

En la tercera región, entre 1.200 y 850 cm^{-1} , se observa a 1.107 cm^{-1} una banda más intensa en la muestra control de CP, cuya intensidad disminuye a medida que se incrementa el contenido en CVOL, desapareciendo para adiciones del 50 % en peso o superiores del residuo atribuida a los modos de vibración del SO_4 de la etringita ($3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). La banda ancha

centrada a aproximadamente 948 cm^{-1} es característica de los modos de estiramiento del SiO que provienen de las cenizas y del gel CSH formado durante el proceso de hidratación. Mientras que el pico centrado a aproximadamente 873 cm^{-1} se asigna al pico secundario de la vibración de flexión de los carbonatos (Allali et al., 2016).

Finalmente la banda centrada a 501 cm^{-1} es debida a la vibración de deformación de SiO_4 .

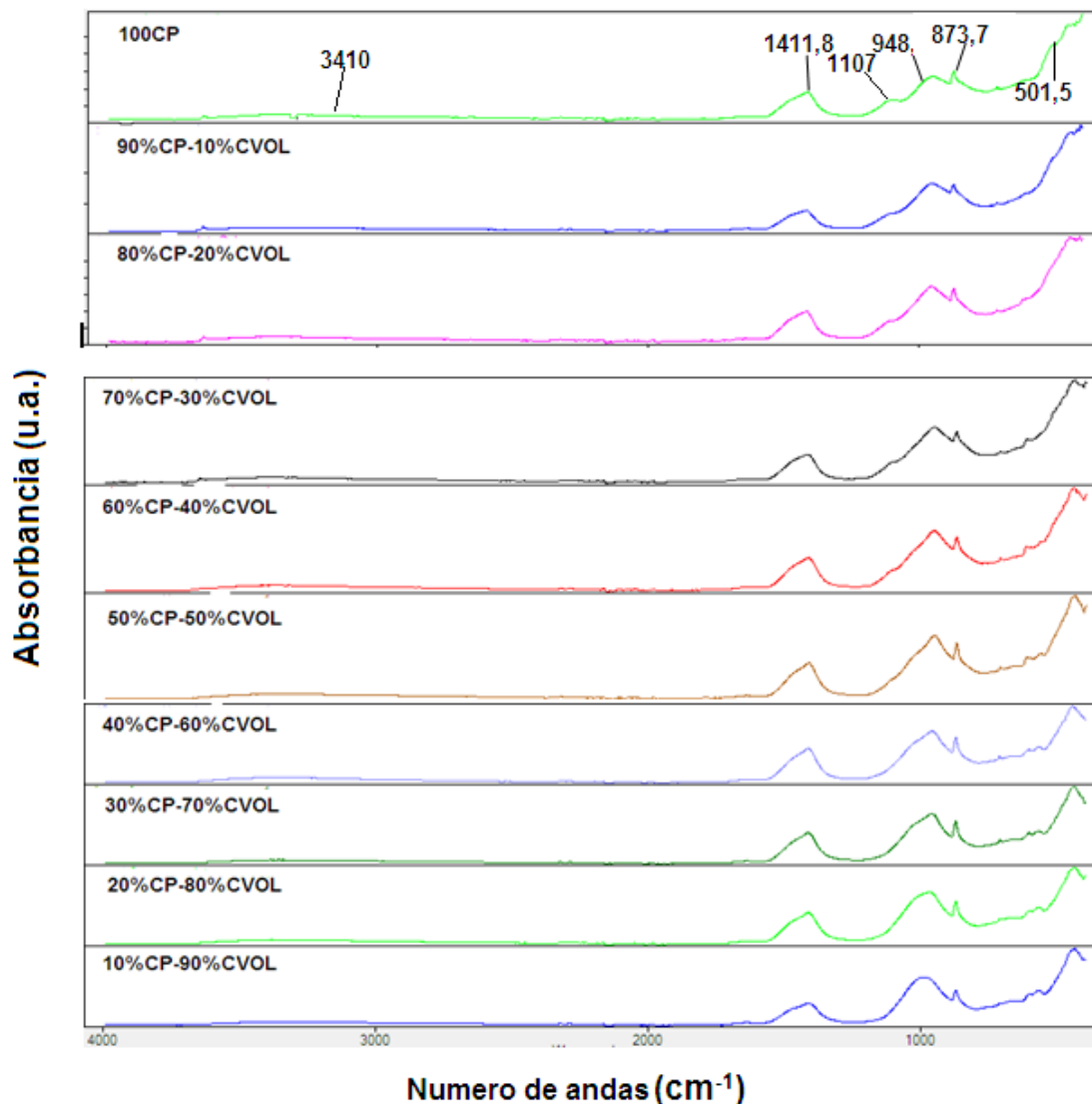


Figura 16. Espectrometría infrarroja FTIR de los bloques CP-CVOL

4.3.3 Densidad aparente

La densidad aparente de los bloques curados 28 días en agua en función de la cantidad de CVOL adicionada como material puzolánico se muestra en la Figura 17. La densidad aparente para los bloques control que contienen el 100% CP es de $2,028 \text{ g/cm}^3$ disminuyendo hasta $1,640 \text{ g/cm}^3$ con la adición del 90 % de CVOL. Se observa que esta propiedad disminuye a medida que aumenta el contenido en cenizas volantes de orujo lavadas, hasta la incorporación del 60 % en peso de residuo, mayores adiciones apenas produce modificación en la densidad aparente de los bloques. La densidad relativa de las CVOL ($3,398 \text{ g/cm}^3$) es superior a la densidad relativa del CP ($2,840 \text{ g/cm}^3$) lo que puede indicar que la incorporación de CVOL da lugar a una mayor porosidad en los bloques reduciendo la densidad aparente de los mismos, obteniendo bloques más ligeros

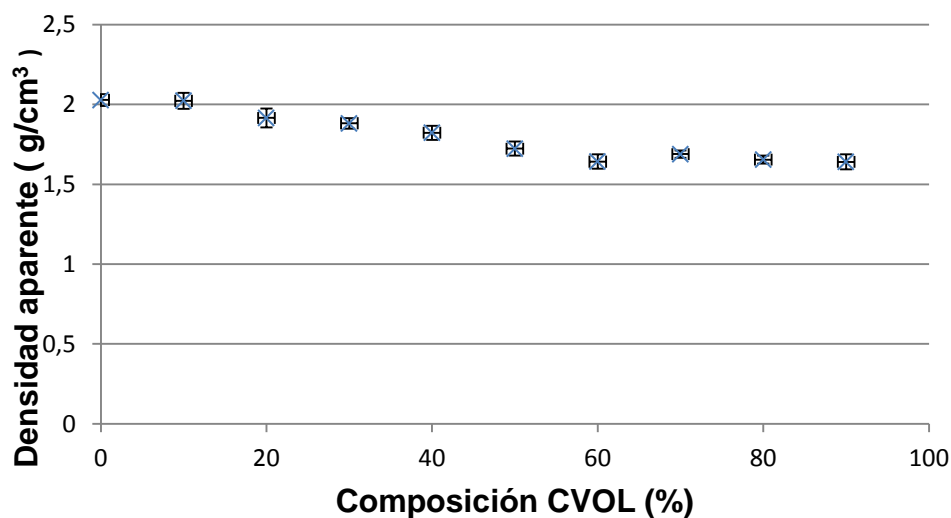


Figura 17. Densidad aparente de los bloques CP- CVOL.

4.3.4 Succión de agua.

La unión de los bloques de cemento con el mortero depende en gran proporción de la capacidad de succión del agua del bloque y del poder de retención de agua del mortero.

La succión del agua aumenta con la adición de CVOL (Figura 18), indicando que el residuo provoca una mayor porosidad interconectada superficial. Los bloques control de CP tienen una succión de agua de 0,011 g / cm²min, incrementando esta propiedad hasta el 40 % CVOL. Los valores de succión de agua incrementan ligeramente hasta la adición del 40 % en peso de CVOL, mayores incorporaciones produce un incremento notable de esta propiedad, obteniendo un valor máximo 0,29 g/cm²*s para los bloques 40%CP-60%CVOL. Por tanto, adiciones del 50 % en peso o superiores de CVOL produce valores altos de succión de agua. De acuerdo con la normativa (RL-88, 2004) se deben evitar valores de succión de agua superiores a 0,45 g/cm² min ya que pueden dar lugar a bloques con más defectos y menos duraderos, ya que los bloques con altos valores de succión de agua quitan agua al mortero y podrían producir la deshidratación del mismo. Por lo tanto todos los bloques cumplen la normativa.

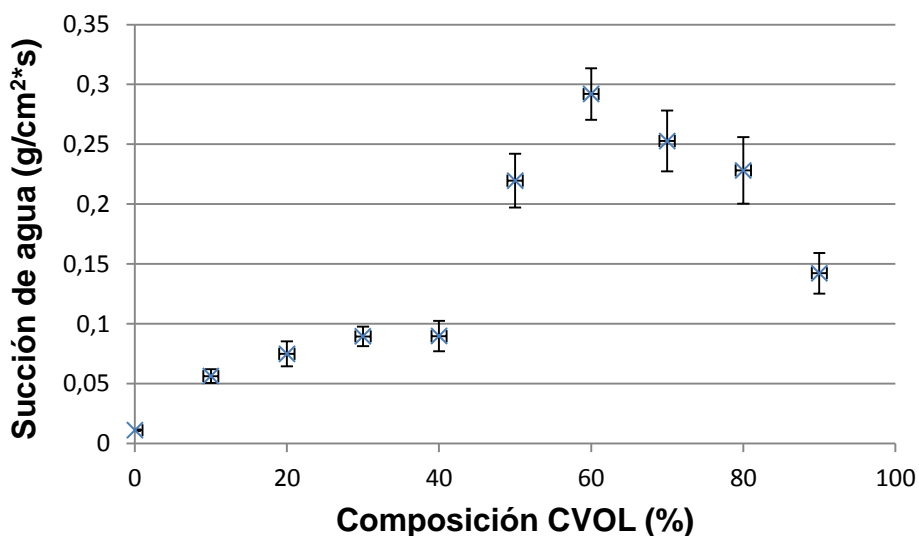


Figura 18. Succión de agua de los bloques CP-CVOL.

4.3.5 Absorción de agua y porosidad aparente.

La porosidad de los bloques los hace vulnerables a los efectos exteriores (lluvia, medios contaminantes) y efectos químicos (Cultrone et al., 2005).

En la figura 19, se muestra la porosidad aparente de los bloques de CP en función del contenido en CVOL. La porosidad aparente del CP (23,8 %)

aumenta ligeramente, un 22,9%, con la adición de hasta el 40 % en peso de residuo, observándose un incremento muy pronunciado con la adición del 50 y 60 % en peso de CVOL. Estos bloques presentan valores máximos de porosidad aparente de aproximadamente el 38 %. Nuevas adiciones (70-90 % en peso) de CVOL produce una disminución de esta propiedad alcanzándose valores comprendidos entre el 32,5 y 34,1 %. La absorción de agua es una medida indirecta de la porosidad abierta y un factor importante que afecta a la durabilidad del bloque. Los valores de absorción de agua siguen la misma tendencia que los valores de porosidad aparente. Los bloques patrón presentan una absorción de agua del 11,44 % aumentando ligeramente hasta la incorporación del 40 % en peso de CVOL. Los mayores valores de absorción de agua del 21,68% y 22,72% se obtienen para los bloques 50%CP-50%CVOL y 40% CP-60%CVOL respectivamente. De nuevo, nuevas adiciones de CVOL (70-90 %) produce bloques con menor porosidad abierta. El valor máximo de absorción de agua que establece la norma ASTM C67-07a: 2007 (ASTM C67-07a, 2007) depende de la finalidad principal de los bloques y del medio ambiente al que son expuestos. Los bloques expuestos a condiciones climatológicas severas no pueden tener una absorción de agua superior al 17%. Los bloques expuestos a condiciones meteorológicas moderadas, no pueden tener una absorción de agua superior al 22%, y no se establece límite para bloques no expuestos a la intemperie. Los datos de absorción de agua indican que los bloques conteniendo hasta el 40 % de CVOL cumplen la normativa para ser usados en condiciones meteorológicas severas, mientras que el resto excepto los bloques 40%CP-60%CVO pueden ser usados en condiciones meteorológicas moderadas, mientras que éste sólo puede ser empleado cuando no estén expuestos a la intemperie. Los valores altos de absorción de agua podrían dar lugar a eflorescencias debido a la solubilización de sulfatos solubles cuando se utilicen en condiciones muy húmedas. Además, pueden tener una baja resistencia al daño por congelación cuando se expongan a condiciones climáticas muy frías.

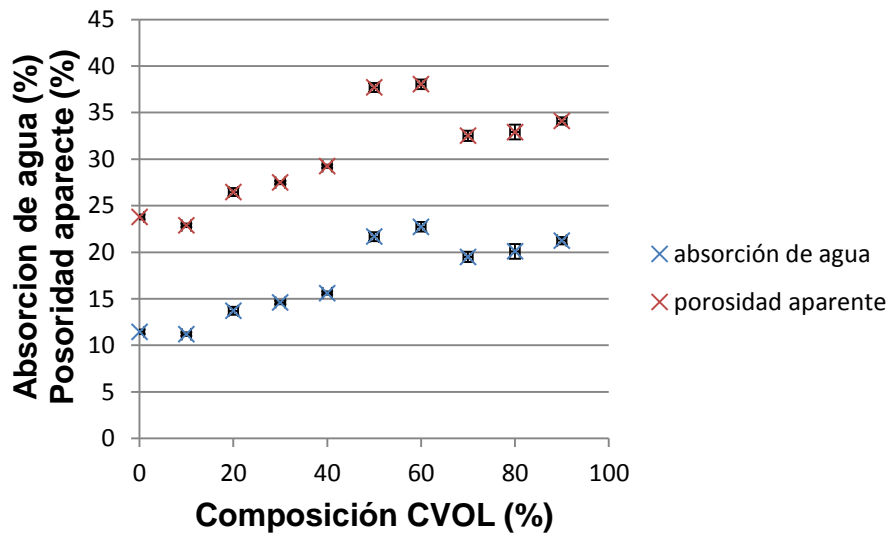


Figura 19. Absorción de agua y porosidad aparente de los bloques CP-CVOL.

4.3.6 Resistencia a la compresión

Las propiedades mecánicas en materiales de construcción es el índice de calidad ingenieril más importante cuando tienen funciones estructurales. El desarrollo de la resistencia mecánica en los bloques se debe a dos factores: densificación y a la formación de productos cementante producidos en la reacción puzolánica. Los resultados del ensayo de resistencia a la compresión de los bloques (Figura 20) muestra que los mayores valores de resistencia a la compresión se obtienen para los bloques 90%CP-10%CVOL y los bloques control con valores de esta propiedad mecánica de 93,3 y 96,6 MPa, respectivamente. Las mejores propiedades mecánicas de estos bloques puede ser debido a la formación de hidratos de silicatos de calcio (C-S-H), e hidratos de aluminatos de calcio (C-A-H), responsables del desarrollo de la resistencia mecánica, siendo también menor su porosidad abierta como indica los datos de absorción de agua. A medida que aumenta el contenido de CVOL se observa que disminución en la resistencia a la compresión, no siendo esta disminución muy pronunciada hasta la incorporación del 40 % en peso de residuo, mostrando los bloques 60CP-40CVLO una resistencia a la compresión de 85,8 MPa, lo que supone una reducción del 8%. La incorporación de mayores cantidades de CVOL, produce una reducción más pronunciada en las

propiedades mecánicas disminuyendo hasta 68,5 MPa con la incorporación del 50 % en peso de residuo y hasta 24,46 MPa con la adición del 90 % de CVOL. La incorporación de CVOL produce una mayor porosidad abierta y sobre todo la formación de menores cantidades de productos cementantes debido a una variación del factor de eficacia de la CVOL en función de la cantidad empleada. La adición de cantidades superiores al 40 % de CVOL impide el contanto adecuado entre la portlandita liberada en la hidratación del cemento portland y la sílice de las cenizas volantes lavadas, lo que disminuye su coeficiente de eficacia (Molina Bas, 2009). Todos los bloques cumplen la norma EN 771-2; 2001 (UNE-EN771-2, 2001), que establece una resistencia a la compresión mínima >10MPa para su empleo en obras de albañilería.

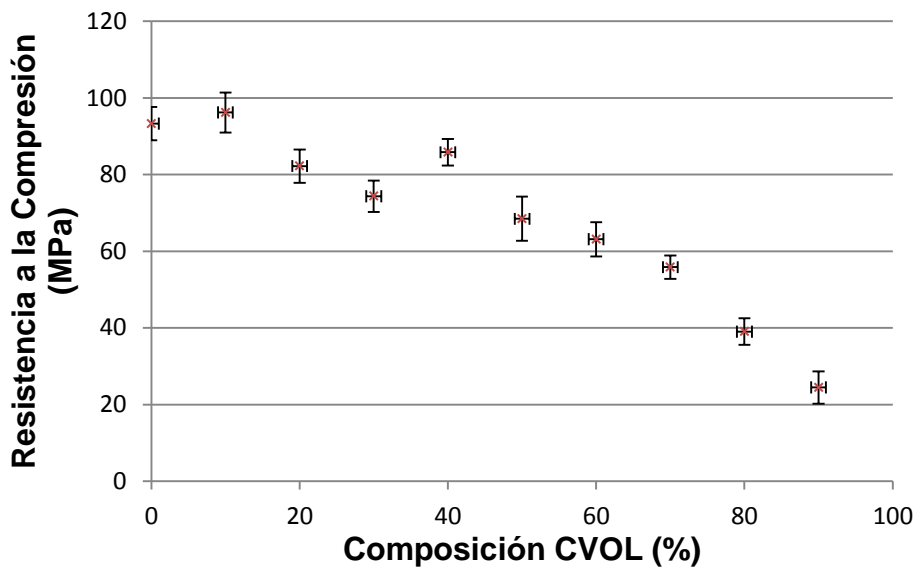


Figura 20. Resistencia a la compresión de los bloques CP-CVOL.

Todos los datos de las propiedades físicas de los bloques CP-CVOL se encuentran reflejados a modo resumen en la tabla 7.

	Densidad Aparente (g/cm ³)	Succión g/cm ² *s	Absorción (%)	Porosidad Aparente (%)	Resistencia a la Compresión MPa
100 CP	2,028±0,037	0,011±0,000	11,443±0,244	23,785±0,637	93,28±4,35
90CP-10CVOL	2,022±0,049	0,056±0,005	11,188±0,185	22,881±0,355	96,20±5,21
80CP-20CVOL	1,915±0,059	0,074±0,010	13,708±0,418	26,465±0,702	82,21±4,35
70CP-30CVOL	1,881±0,032	0,089±0,008	14,595±0,182	27,488±0,374	74,35±4,11
60CP-40CVOL	1,822±0,043	0,089±0,012	15,613±0,163	29,241±0,387	85,83±3,49
50CP -50CVOL	1,722±0,044	0,219±0,022	21,675±0,486	37,703±0,911	68,46±5,77
40CP -60CVOL	1,641±0,045	0,291±0,021	22,723±0,518	38,048±0,803	63,13±4,47
30CP -70CVOL	1,688±0,022	0,252±0,025	19,493±0,556	32,506±0,704	55,84±3,03
20CP -80CVOL	1,654±0,025	0,228±0,027	20,094±0,790	32,909±0,805	39,02±3,45
10CP- 90CVOL	1,640±0,046	0,142±0,016	21,253±0,392	34,100±0,407	24,46±4,22

Tabla 7. Propiedades físicas y mecánicas de los bloques CP-CVOL.

4.3.7 Caracterización microestructural. SEM

En las micrográficas SEM de los bloques de cemento portland y de los bloques con alto contenido en CP (80CP-20CVOL) se observa (Figura 21) el producto de hidratación del cemento portland, el gel de silicato cálcico hidratado de poca cristalinidad y de apariencia amorfa en mayor proporción, constituyendo la matriz. Además se observan partículas esféricas correspondientes a la fase belita (C₂S) sin reaccionar, debido a que su proceso de hidratación es más lento que el de la fase alita (C₃S). La adición de cantidades mayores de CVOL a la matriz de cemento (bloques 80CP-20CVOL, 50CP-50 CVOL y 20CP-80CVOL), produce una disminución de la fase gel tanto más pronunciada cuando aumenta el contenido en residuo, observándose la portlandita que aparece en láminas o plaquetas hexagonales delgadas, y esferas de mayor tamaño de las cenizas sin reaccionar.

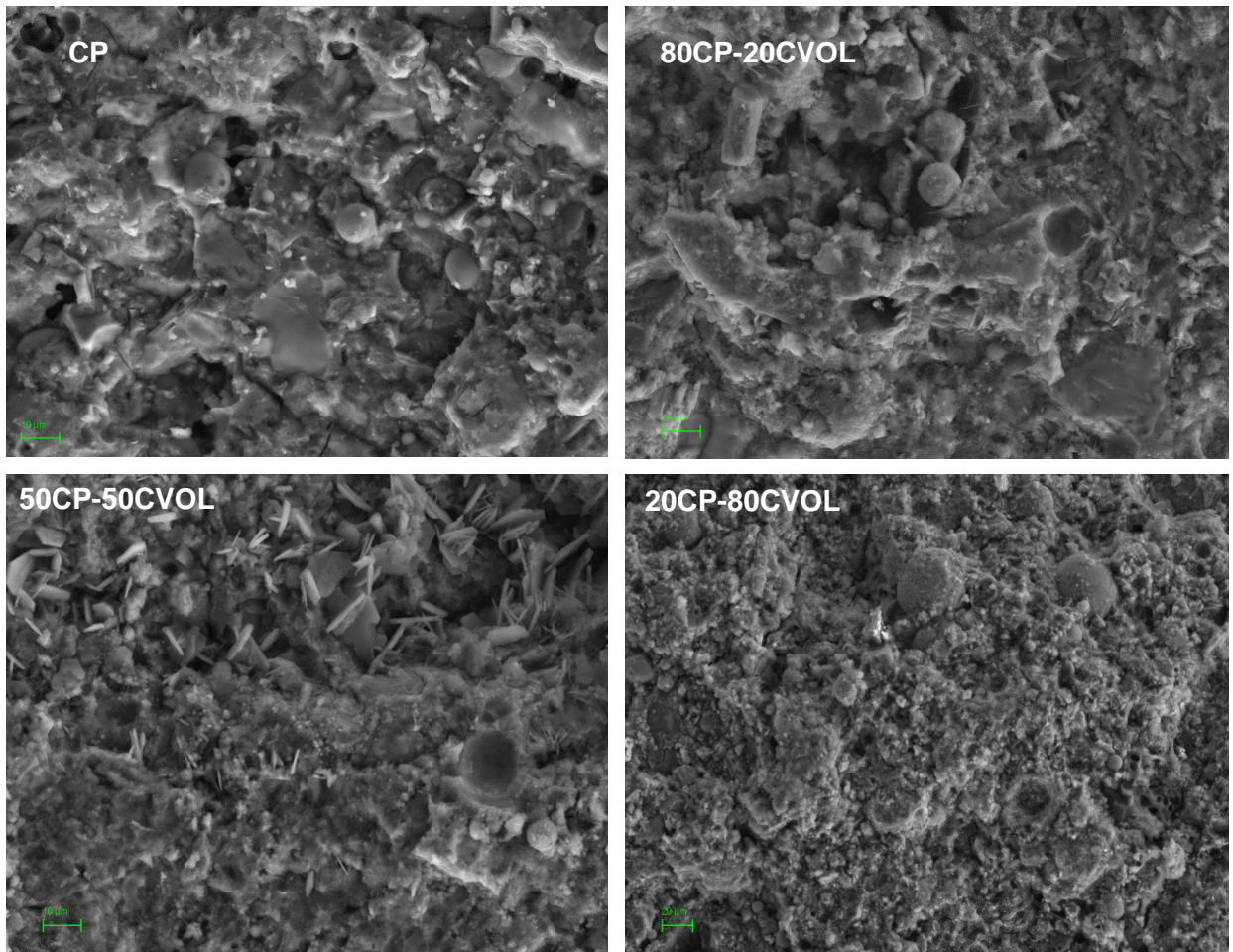


Figura 21. Micrografías SEM-de los bloques 100 CP; 80CP-20CVOL; 50CP-50CVOL y 20CP-80CVOL a 5 Kx.

4.3.8 Ensayo de lixiviación.

Para evaluar el grado de inmovilización de contaminantes las probetas con las proporciones, 100CP, 70CP-30CVOL y 20CP-80CVOL se evaluaron con el test de lixiviación según el método 1311 establecido por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) (Method 1311, 1992) (Tabla 8).

Como se puede observar tanto los bloques control de CP, como los bloques CP-CVOL cumplen con los valores regulados al estar las concentraciones de metales pesados muy por debajo de los valores establecidos en la normativa de la USEPA. Por lo tanto, las CVOL son materias primas adecuadas para su empleo de bloques de cemento no produciendo problemas medioambientales.

Componente (ppm)	100%CP	70%CP-30%CVOL	20%CP-80%CVOL	USEPA regulated TCLP LIMITS (ppm)
As	0,00035	0,00029	0,00653	5
Ba	2,17826	0,36296	0,00532	100
Co	0,00226	0,00075	0,00008	-
Cr	0,00859	0,03202	0,07176	5
Cu	0,10394	0,11282	0,08979	5
Ni	0,00853	0,00560	0,00125	-
Pb	0,00174	0,00006	0,00003	5
Sb	0	0,00004	0,00371	-
Se	0,00344	0,00507	0,00391	1
V	0,00074	0,00036	0,27969	-
Zn	0,00315	0,01084	0,00143	300

Tabla 8. Resultados del ensayo de lixiviación de metales pesados de los bloques CP-CVOL, test TCLP (método EPA 1311) y concentración máxima de contaminantes

5. CONCLUSIONES

La mayor parte de las cenizas de combustión de orujillo se depositan en vertederos, por lo que la utilización de estas cenizas para fabricar nuevos materiales de construcción, bloques de cemento-ceniza, daría lugar a una disminución de la contaminación ambiental, al reducir el consumo de cemento, con la consiguiente reducción en la emisión de CO₂, lo que supondría un beneficio ambiental y económico.

Además con su lavado se podría recuperar su contenido en potasio y evitar la reacción silicato-sílice-álcalis, que puede dar lugar a fisuraciones y expansiones dentro de los bloques fabricados.

La incorporación como puzolana de cantidades crecientes de CVOL da lugar a bloques con menor densidad aparente y propiedades mecánicas y por el contrario, con mayores valores de absorción de agua y porosidad aparente. Así los bloques 60CP-40CVOL tienen unas buenas propiedades tecnológicas,

presentando una absorción de agua del 15,6 %, una porosidad aparente del 29,24 %, una densidad aparente de 1,822 g/cm³ y una resistencia a la compresión de 85,8 MPa, lo que supone un incremento de la absorción de agua y de la porosidad aparente del 36,4 % y 22,9 % respectivamente y una disminución de la densidad aparente del 10,2 % y de la resistencia a la compresión del 7,9 % con respecto a los bloques control conteniendo sólo CP. Los bloques con contenidos en cenizas inferiores al 50 % en peso presentan una adecuada cantidad de hidróxido cálcico generado en la reacción de hidratación del CP y de materiales puzolánicos (SiO₂) presentes en las CVOL para dar lugar a una mayor proporción del gel de silicato cálcico hidratado responsable de la resistencia mecánica de los bloques. No obstante, todos los eco-bloques fabricados cumplen con las cualidades técnicas que exige la norma UNE-EN 771-2:2011 para su empleo en obras de albañilería. Finalmente se ha comprobado la inmovilización de los metales pesados de las cenizas volantes de orujillo en los bloques cemento-CVOL, debido a las pequeñas concentraciones obtenidas por lixiviación muy inferiores a los límites establecidos por la USEPA.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- Allali, F., Joussein, E., IdrissiKandri, N., and Rossignol, S., (2016). The influence of calcium content on the mixture of sodium silicate with different additives: Na₂CO₃, NaOH and AlO(OH). *Construction and Building Materials*, 121, 588–598.
- ASTM C67-07a, (2007). *Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D 2974-87, (1987). *Standard Test Methods for Moisture, Ash, and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils*.
- Blanco Álvarez, F., (2011). *Tecnología de Cementos, Vidrio y Cerámicas*. Escuela Superior de Ingenieros de Minas. Universidad de

Oviedo.

- Bouzid, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., and Montiel, A., (2008). A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 838–845.
- Cabrera, M., Galvin, A. P., Agrela, F., Carvajal, M. D., and Ayuso, J. (2014). Characterisation and technical feasibility of using biomass bottom ash for civil infrastructures. *Construction and Building Materials*, 58, 234–244.
- Cebrian, JL., Pisonero, F., (1971). Determinación de la superficie específica por el método Blaine en cenizas volantes y cementos puzolánicos, *Materiales de construcción* 142 (21), 81-91
-
- Cruz-Peragón, F., Palomar, J. M., and Ortega, A. (2006). Ciclo energético integral del sector oleícola en la provincia de Jaén (España). *Grasas Y Aceites*, 57(2), 219–228.
- Cuenca, J., Rodríguez, J., Martín-Morales, M., Sánchez-Roldán, Z., and Zamorano, M. (2013). Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 40, 702–709.
- Cultrone, G., Cazalla, O., Rodríguez, C., de la Torre, MJ., and Sebastián, E., (2005). Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio arquitectónico. Colorimetría.
- de la Casa, J. A., and Castro, E. (2014). Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials*, 61, 320–326.
- Eliche-Quesada, D., and Leite-Costa, J. (2016). Use of bottom ash from olive pomace combustion in the production of eco-friendly fired clay bricks. *Waste Management*, 48, 323–333.
- Esencia de olivo (2017) [recurso Online]: <http://www.esenciadeolivo.es/cultura-del-olivo/productos/biomasa-del-olivar/>.

- Fernández-Pereira, C., de la Casa, J. A., Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., & Luna, Y. (2011). Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 90 (1), 220–232.
- Gili, G., Mesenguer-Moran. M., (2000). Cementos. Hormigón armado. Ingeniería Rural. Barcelona.
- Hinojosa, M. J. R., Galvín, A. P., Agrela, F., Perianes, M., and Barbudo, A. (2014). Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *Fuel*, 128, 248–259.
- Ichikawa, T., (2009). Alkali-silica reaction, pessimum effects and pozzolanic effect. *Cement and Concrete Research*, 39(8):716–26
- Kalembkiewicz, J., and Chmielarz, U. (2012). Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 69, 109–121.
- Lorenzo, M. (1993). Influencia de dos tipos de cenizas volantes españolas en la microestructura y durabilidad de la pasta de cemento Portland hidratado, 2.
- MAPAMA (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, 2014).
- Maschio, S., Tonello, G., Piani, L., & Furlani, E. (2011). Fly and bottom ashes from biomass combustion as cement replacing components in mortars production: Rheological behaviour of the pastes and materials compression strength. *Chemosphere*, 85(4), 666–671.
- Method 1311, 1992. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Julio 1992 [Recurso Online]: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf>.
- Molina Bas, R., (2009). Influencia de las propiedades del cemento Portland en la difusión de agentes agresivos en hormigones con cenizas volantes. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 10, 33-44.
- Nogales, R., Delgado, G., Quirantes, M., Romero, M., Romero, E., Molina-Alcaide, E., (2011). Characterization of olive waste ashes as fertilizer. In: Insac, H., Knapp, B.A. (Eds.), *Recycling of Biomass Ashes*.

Springer, Heidelberg, pp. 57–68.

- Nogales, R., Melgar, R., Benitez, E., (2006). Potential use of olive waste ash from cogeneration plantas as soil amendment. *J. Environ. Sci. Health B* 41, 1405–1415
- Pavšič, P., Mladenovič, A., Mauko, A., Kramar, S., Dolenc, M., Vončina, E., Bukovec, P. (2014). Sewage sludge/biomass ash based products for sustainable construction. *Journal of Cleaner Production*, 67, 117–124.
- Pérez-Villarejo, L., Martínez-Martínez, S., Carrasco-Hurtado, B., Eliche-Quesada, D., Ureña-Nieto, C., and Sánchez-Soto, P. J. (2015). Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. *Applied Clay Science*, 105–106, 89–99.
- Restrepo, JC., Restrepo, OJ., Tobón, JI., (2006). Efectos de la adición de metacaolín en el cemento portland..
- Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. V, and Skryshevsky, V. a. (2003). *Handbook of Infrared Spectroscopy. Corrosion* (Vol. 126).
- UNE-EN.197.1; 2011. Aenor, (2011). Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes.
- UNE-EN 12390-2; 2009. Aenor, (2009). Ensayo de hormigón endurecido-Parte 2: Fabricación y curado de especímenes para ensayos de resistencia
- UNE-EN 771-2; 2011+A1:2016, Aenor, (2016). Especificaciones de piezas para fábrica de albañilería. Parte 2: Piezas silicocalcáreas.
- UNE-EN 772-1; 2011. Aenor, (2011). Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a la compresión.
- UNE-EN 772-16; 2011. Aenor, (2011). Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 16: Determinación de las dimensiones.
- UNE-EN 772-21; 2011. Aenor, (2011). Métodos de ensayo de piezas para fábricas de albañilería. Parte 21: Determinación de la absorción de agua de piezas para fábrica de albañilería de arcilla cocida y silicocalcáreas por absorción de agua fría.
- Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, and Vassileva CG. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1.

Phase-mineral and chemicalcomposition and classification. Fuel
;105:40–7621