



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



DEPARTAMENTO
DE INGENIERÍA DE
LA CONSTRUCCIÓN
Y DE PROYECTOS DE
INGENIERÍA CIVIL

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DEL HORMIGÓN

TRABAJO FIN DE MÁSTER
CURSO ACADÉMICO 2022/2023

**Valorización de cenizas volcánicas
procedentes de Cumbre Vieja: Aplicación
en morteros con cemento Portland**

Autor/a: Barashkin, Stanislav

Tutor/a: Paya Bernabeu, Jorge Juan

Cotutor/a: Borrachero Rosado, María Victoria

Valencia, diciembre de 2022

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE LA
CONSTRUCCIÓN Y PROYECTOS DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



MUIH

Quiero dedicar este trabajo a mis padres, Tatiana Barashkina y José Luna Hervás, y agradecerles por todo el amor y el esfuerzo que me han destinado.

Agradecimientos

A mi tutor, Jorge Juan Payá Bernabeu por su enseñanza durante los dos años del máster, la que me ha conmovido a realizar el proyecto de investigación sobre las cenizas volcánicas procedentes de la isla de La Palma.

A la Universitat Politècnica de València y al Instituto de Ciencia Tecnología del Hormigón (ICITECH) por utilizar sus instalaciones y laboratorios donde se han realizado distintas pruebas y ensayos.

Quiero agradecer también la inmensa ayuda del equipo de investigación GIQUIMA, a Ana, Lourdes, María Victoria. Sin la contribución de estas personas este trabajo no habría sido posible.

A los compañeros que había conocido durante el desarrollo del proyecto, a Paola, Mauro y Gabriela. Siempre me han echado la mano cuando más lo he necesitado y ojalá pudiésemos pasar más tiempo juntos.

Resumen

El acontecimiento sucedido en las Islas Canarias mejor conocido como la erupción del volcán Cumbre Vieja en la isla de La Palma había producido una ingente cantidad del residuo que es la ceniza volcánica.

La aplicación de la ceniza volcánica en la construcción, mezclándola con otros materiales o sustituyendo el material cementante en parte por esta, se conoce desde las civilizaciones antiguas.

En presente documento se realiza la valorización del residuo que es la ceniza volcánica de origen natural para su uso como el sustituto en matrices de cemento Portland.

Después de someter la ceniza a un proceso de secado y posteriormente a un proceso de molienda, se realizan distintos ensayos en el laboratorio para obtener la información sobre sus propiedades físicas y químicas. Estos ensayos son granulometría por difracción láser (ADL), finura de Blaine, densidad real, pérdida al fuego, difracción de rayos X (DRX), residuo insoluble, fluorescencia de rayos X (FRX), colorimetría, microscopia electrónica de barrido (MEB), ensayo de puzolanicidad y, finalmente, el análisis de las propiedades mecánicas de las probetas de mortero con cemento, con cal y con la sustitución por la puzolana natural.

Se observa que la resistencia a compresión y flexotracción de las probetas fabricadas con sustitución del cemento por la puzolana en 15%, 25% y 35% presentan resultados favorables a 90 días de curado. Se demuestra que la adición de la ceniza volcánica de la isla de La Palma de origen natural es viable como adición puzolánica en los morteros.

La disponibilidad y el uso adecuado de las puzolanas como sustitución del cemento pretende reducir el coste económico y favorecer al medio ambiente.

Abstract

The event in the Canary Islands better known as the eruption of the Cumbre Vieja volcano on the La Palma island had produced a huge amount of volcanic ash residue.

The application of volcanic ash in construction, mixing it with other materials or substituting part of the cement with has been known since ancient civilizations.

In the present document, the valorization of the volcanic ash, a waste from natural origin, for its use as a substitute in cement matrices is carried out.

After subjecting the ash to a drying process and then to a milling process, different tests are carried out in the laboratory to obtain information about its physical and chemical properties. These tests are the granulometry by laser diffraction (ADL), Blaine fineness, real density, loss on ignition, X-ray diffraction (XRD), insoluble residue, X-ray fluorescence (XRF), colorimetry, scanning electron microscopy (SEM), pozzolanicity test and the analysis of the mechanical properties of the mortar specimens with cement, lime and with the substitution of natural pozzolan.

It is observed that the compressive and flexural strengths of the specimens manufactured with cement substitution by pozzolan at 15%, 25% and 35% show favourable results at 90 days of curing. It is demonstrated that the addition of volcanic ash from the La Palma island, a waste of natural origin, is viable as a pozzolan addition in mortars.

The availability and adequate use of pozzolans as a substitute for cement aims to reduce the economic cost and favour the environment.

Índice

1.	Introducción	1
1.1.	Definición y clasificación de las puzolanas	1
1.2.	Composición mineral y propiedades físicas de las cenizas volcánicas	2
1.3.	Efectos de las puzolanas en el cemento	2
1.4.	Las cenizas volcánicas de la isla de La Palma	8
2.	Objetivos	9
2.1.	Objetivo principal.....	9
2.2.	Objetivos específicos	9
3.	Procedimiento experimental	9
3.1.	Materiales	9
3.1.1.	Cemento	9
3.1.2.	Arena	9
3.1.3.	Agua.....	10
3.1.4.	Hidróxido de calcio	10
3.1.5.	Puzolanas volcánicas	11
3.2.	Equipos y procedimientos experimentales	11
3.2.1.	Molienda de la ceniza volcánica	11
3.2.2.	Granulometría por difracción láser (ADL)	14
3.2.3.	Finura de Blaine	14
3.2.4.	Cálculo de la densidad real	15
3.2.5.	Pérdida al fuego.....	15
3.2.6.	Difracción de rayos X (DRX) y residuo insoluble.....	16
3.2.7.	Fluorescencia de rayos X (FRX)	21
3.2.8.	Colorimetría	22
3.2.9.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	24
3.2.10.	Ensayo de puzolanidad.....	24
3.2.10.1.	Valoración de la disolución de EDTA.....	24
3.2.10.2.	Valoración de la disolución de ácido clorhídrico 0.1 mol/L	25
3.2.10.3.	Preparación de la muestra	25
3.2.10.4.	Determinación de la concentración de iones hidroxilo	26
3.2.10.5.	Determinación de la concentración de óxido de calcio.....	27
3.2.10.6.	Evaluación de la puzolanidad	28

3.2.11.	Micromolino.....	28
3.2.12.	Fabricación de morteros.....	29
3.2.12.1.	Equipo de proceso de amasado.....	29
3.2.12.2.	Moldes.....	29
3.2.12.3.	Amasado.....	29
3.2.12.4.	Equipo de compactación.....	33
3.2.12.5.	Curado de las probetas.....	34
3.2.13.	Trabajabilidad.....	35
3.2.14.	Resistencias mecánicas.....	37
4.	Resultados y discusión.....	38
4.1.	Granulometría por difracción láser (ADL).....	38
4.2.	Finura Blaine.....	41
4.3.	Cálculo de la densidad real.....	42
4.4.	Pérdida al fuego.....	42
4.5.	Difracción de rayos X (DRX) y residuo insoluble.....	43
4.6.	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	45
4.7.	Colorimetría.....	46
4.8.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	49
4.8.1.	Micrografías de la ceniza volcánica.....	49
4.8.2.	Micrografías de las pastas.....	51
4.9.	Ensayo de puzolanicidad.....	56
4.10.	Morteros: trabajabilidad y resistencia mecánica.....	58
4.10.1.	Trabajabilidad.....	58
4.10.2.	Resistencias mecánicas a compresión y flexotracción de morteros de cemento Portland con ceniza volcánica.....	59
4.10.3.	Resistencias mecánicas de morteros con cal hidratado y ceniza volcánica.....	67
5.	Aplicabilidad de los resultados en el ámbito de la ingeniería.....	68
6.	Conclusiones.....	69
7.	Bibliografía.....	70

Índice de figuras

Figura 1.1 Zonas de recogida de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.....	8
Figura 3.1. Recipientes con las arenas utilizadas durante la fabricación de las probetas de mortero.....	10
Figura 3.2. Recipientes con el agua, arenas, ceniza volcánica y cemento dosificados. .	10
Figura 3.3. Cal depositada dentro del recipiente con tapa hermética.....	11
Figura 3.4. Cal depositada dentro del cubo.....	11
Figura 3.5. Cenizas de San-Nicolás (N) antes de proceso de secado.	12
Figura 3.6. Cenizas de Corazoncillo (C) antes de proceso de secado.....	12
Figura 3.7. Cenizas de La Laguna (L) antes de proceso de secado.	12
Figura 3.8. Cenizas de Bombilla (B) antes de proceso de secado.	12
Figura 3.9. Cenizas volcánicas secadas y depositadas dentro de los bidones.	12
Figura 3.10. Equipos utilizados para el proceso de molienda de la ceniza volcánica. ...	13
Figura 3.11. Tarro con bolas depositadas en él y vaso de precipitados con la ceniza volcánica antes de moler.....	13
Figura 3.12. Tarro fijado dentro del molino con el brazo mecánico.	13
Figura 3.13. Molino con el tiempo programado para realizar el proceso de molienda.	13
Figura 3.14. Ceniza molida dentro del bol con tamiz y bolsa de plástico para su conservación.....	14
Figura 3.15. Ceniza molida durante 60 minutos de San-Nicolás (N) depositada dentro de las bolsas de plástico.	14
Figura 3.16. Analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000 fabricado por la empresa Malvern Panalytical.	14
Figura 3.17. Equipo para programación de las opciones de agitación y ultrasonidos...	14
Figura 3.18. Mufla modelo Carbolite-RHF 1500.....	16
Figura 3.19. Recipiente que contiene tubos de microcentrífuga con los 4 tipos de la ceniza volcánica de la isla de La Palma y la microcentrífuga con el material a ensayar.	17
Figura 3.20. Vasos de precipitados con 4 tipos de ceniza volcánica dentro del baño de arena.....	17
Figura 3.21. Proceso de filtración de cada tipo de ceniza volcánica con el ácido clorhídrico.....	18
Figura 3.22. Comprobación de la presencia de iones cloruro dentro del líquido filtrado con el nitrato de plata.	18
Figura 3.23. Matraz de 250 mL sometido al proceso de hervido.....	19
Figura 3.24. Matraz de 250 mL después del proceso de hervido.	19
Figura 3.25. Proceso de filtración con agua desionizada y ácido clorhídrico de cenizas La Laguna (L) y Bombilla (B).....	19
Figura 3.26. Proceso de filtración con agua desionizada y ácido clorhídrico de ceniza de San-Nicolás (N) y Corazoncillo (C).	19
Figura 3.27. Filtro de papel antes de someterlo al proceso de secado a 60°C.	20
Figura 3.28. Estufa donde se introducen los filtros de papel para someterlos al proceso de secado a 60°C.....	20
Figura 3.29. Filtro de papel depositado dentro de un crisol.	20

Figura 3.30. Filtro de papel calcinado dentro de un crisol.	20
Figura 3.31. Interior de la estufa donde se calcinan los restos de los filtros a 950°C±25°C.	20
Figura 3.32. Espectrómetro secuencial de rayos X modelo Sequential MagicPro PW2400.	21
Figura 3.33. Espacio de color CIELAB. Fuente: Konica Minolta [20].	23
Figura 3.34. Caja de tolerancia de color. Fuente: Konica Minolta [20].	23
Figura 3.35. Colorímetro modelo CR-410 Chroma Meter.	23
Figura 3.36. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo ULTRA 55.	24
Figura 3.37. Preparación del embudo Buchner y matraz para realizar el filtrado al vacío.	26
Figura 3.38. Matraz para filtrado al vacío tapado.	26
Figura 3.39. Equipos para determinar la alcalinidad total de la disolución.	27
Figura 3.40. Micromolino modelo ANALYSETTE 3 SPARTAN.	28
Figura 3.41. Amasadora durante el proceso de funcionamiento.	29
Figura 3.42. Moldes de acero para fabricar probetas prismáticas de 40x40x160 mm.	29
Figura 3.43. Fabricación de la pasta de cemento.	32
Figura 3.44. Frasco con la pasta de cemento.	32
Figura 3.45. Pastas fabricadas para realizar el ensayo a 28 y 90 días.	32
Figura 3.46. Muestra tamizada y mezclada con acetona dentro del mortero.	33
Figura 3.47. Tamiz de 125 micras desmontado.	33
Figura 3.48. Tamiz de 125 micras montado.	33
Figura 3.49. Equipo de succión para filtrado de la muestra (matraz kitasato y filtro de vidrio poroso).	33
Figura 3.50. Muestra secada en estufa a 60°C.	33
Figura 3.51. Compactadora modelo V2010.	34
Figura 3.52. Mesa vibrante ToniVIB Modelo 5533.	34
Figura 3.53. Cámara húmeda a 20°C.	35
Figura 3.54. Recipientes rellenos de agua con cal para curado de las probetas prismáticas a 28 y 90 días.	35
Figura 3.55. Moldes envueltos en film plástico con las probetas prismáticas con cal dentro del baño de vapor a 54°C.	35
Figura 3.56. Cámara húmeda a 23°C.	35
Figura 3.57. Medición de trabajabilidad de la mezcla con 25% de C. Perspectiva 1.	36
Figura 3.58. Medición de trabajabilidad de la mezcla con 25% de C. Perspectiva 2.	36
Figura 3.59. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con a/c = 0.5 con ceniza San-Nicolás molida durante 60 minutos.	36
Figura 3.60. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con a/c = 0.55 con ceniza de tipo N. Perspectiva 1.	36
Figura 3.61. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con a/c = 0.55 con ceniza de tipo N. Perspectiva 2.	36
Figura 3.62. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con a/c = 0.6 con ceniza de tipo N. Perspectiva 1.	36

Figura 3.63. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con a/c = 0.6 con ceniza de tipo N. Perspectiva 2.....	36
Figura 3.64. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con a/c = 0.7 con ceniza de tipo N. Perspectiva 1.....	37
Figura 3.65. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con a/c = 0.7 con ceniza de tipo N. Perspectiva 2.....	37
Figura 3.66. Máquina para realizar el ensayo de flexotracción marca ION.	37
Figura 3.67. Probeta prismática ensayada a flexotracción.	37
Figura 3.68. Prensa electromecánica MUP-60.	38
Figura 4.1. Muestras de las cenizas obtenidas durante el ensayo de Pérdida al fuego. 43	
Figura 4.2. Magnificación en aumento x250 de la ceniza San-Nicolás sin moler.	50
Figura 4.3. Magnificación en aumento x2000 de la ceniza San-Nicolás sin moler.	50
Figura 4.4. Magnificación en aumento x100 de la ceniza La Laguna sin moler.	50
Figura 4.5. Magnificación en aumento x1000 de la ceniza La Laguna sin moler.	50
Figura 4.6. Magnificación en aumento x250 de la ceniza Corazoncillo sin moler.	50
Figura 4.7. Magnificación en aumento x1000 de la ceniza Corazoncillo sin moler.	50
Figura 4.8. Magnificación en aumento x250 de la ceniza Bombilla sin moler.	50
Figura 4.9. Magnificación en aumento x500 de la ceniza Bombilla sin moler.	50
Figura 4.10. Magnificación en aumento x500 de la ceniza San-Nicolás molida durante 60 minutos.....	51
Figura 4.11. Magnificación en aumento x5000 de la ceniza San-Nicolás molida durante 60 minutos.....	51
Figura 4.12. Magnificación en aumento x2000 de la pasta de control a 28 días de curado. Portlandita y gel CSH.	52
Figura 4.13. Magnificación en aumento x3000 de la pasta de control a 28 días de curado. Etringita y gel CSH.	52
Figura 4.14. Magnificación en aumento x1000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás (25%) a 28 días de curado. Puntos 1, 2 y 3.	52
Figura 4.15. Magnificación en aumento x1000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás (25%) a 28 días de curado. Puntos 4, 5 y 6.	52
Figura 4.16. Magnificación en aumento x2000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado. Portlandita.	52
Figura 4.17. Magnificación en aumento x2000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado. Gel CSH.	52
Figura 4.18. Magnificación en aumento x6000 de la pasta de control a 90 días de curado. Portlandita.....	55
Figura 4.19. Magnificación en aumento x6000 de la pasta de control a 90 días de curado. Etringita y gel CSH.	55
Figura 4.20. Magnificación en aumento x2000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado.	55
Figura 4.21. Magnificación en aumento x4000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado.	55
Figura 4.22. Magnificación en aumento x11500 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado. Gel CASH.	55

Figura 4.23. Magnificación en aumento x12000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado. Gel CSH.	55
Figura 4.24. Probetas prismáticas desmoldeadas de Control y de sustitución de 35% de cemento por ceniza San-Nicolás para edad de curado a 7 días.	59
Figura 4.25. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción de Control y de sustitución de 35% de cemento por ceniza San-Nicolás para edad de curado a 7 días.	59
Figura 4.26. Probetas prismáticas desmoldeadas de 15%, 25% y 35% de La Laguna para edad de curado a 7 días.	59
Figura 4.27. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción y compresión de 15%, 25% y 35% de La Laguna para edad de curado a 7 días.	59
Figura 4.28. Probetas prismáticas desmoldeadas de 15%, 25% y 35% de Corazoncillo para edad de curado a 28 días.	60
Figura 4.29. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción y compresión de 15%, 25% y 35% de Corazoncillo para edad de curado a 28 días.	60
Figura 4.30. Probetas prismáticas desmoldeadas de 15%, 25% y 35% de Bombilla para edad de curado a 28 días.	60
Figura 4.31. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción de 15%, 25% y 35% de Bombilla para edad de curado a 28 días.	60
Figura 4.32. Probetas prismáticas desmoldeadas con cal con distinta relación a/c para edad de curado a 21 días.	67

Índice de gráficas

Gráfica 3.1. Diagrama para evaluación de la puzolanicidad. Fuente: UNE-EN 196-5:2011. [23].....	28
Gráfica 4.1. Conjunto de curvas granulométricas de la ceniza tipo San-Nicolás (N) molida durante 30, 40 y 60 min.	39
Gráfica 4.2. Conjunto de curvas granulométricas de 4 tipos de la ceniza volcánica molida de la isla de La Palma.....	40
Gráfica 4.3. Curva granulométrica del cemento Portland (CEM I 52,5R).....	41
Gráfica 4.4. Difractogramas de rayos X de los 4 tipos de ceniza volcánica.....	44
Gráfica 4.5. Difractograma de la ceniza tipo Bombilla (B).	44
Gráfica 4.6. Situación del cemento y de los 4 tipos de la ceniza volcánica dentro del espacio de color.....	48
Gráfica 4.7. Situación del cemento y de las 3 mezclas con sustitución del cemento por ceniza volcánica en 15%, 25% y 35% dentro del espacio de color.....	49
Gráfica 4.8. Espectro EDS del punto 1 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.	53
Gráfica 4.9. Espectro EDS del punto 2 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.	53
Gráfica 4.10. Espectro EDS del punto 3 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.	54
Gráfica 4.11. Espectro EDS del punto 4 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.	54
Gráfica 4.12. Espectro EDS del punto 5 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.	54
Gráfica 4.13. Espectro EDS del punto 6 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.	54
Gráfica 4.14. Diagrama para evaluación de la puzolanicidad de cada cemento con ceniza volcánica al 25% para 8 días.....	56
Gráfica 4.15. Diagrama para evaluación de la puzolanicidad de cada cemento con ceniza volcánica al 25% para 15 días.....	57
Gráfica 4.16. Resistencias a compresión de las probetas control a 7, 28 y 90 días.	61
Gráfica 4.17. Resistencias a compresión de las probetas con sustitución parcial del cemento en 15% por la puzolana natural a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza....	61
Gráfica 4.18. Resistencias a compresión de las probetas con sustitución parcial del cemento en 25% por puzolana natural a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.	62
Gráfica 4.19. Resistencias a compresión de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 35% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza....	62
Gráfica 4.20. Resistencias a flexotracción de las probetas de control a 7, 28 y 90 días.64	
Gráfica 4.21. Resistencias a flexotracción de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 15% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza....	65
Gráfica 4.22. Resistencias a flexotracción de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 25% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza....	65

Gráfica 4.23. Resistencias a flexotracción de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 35% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.... 66

Gráfica 4.24. Resistencias a compresión de las probetas con distinta relación a/c y mezcla de cal hidratada y ceniza volcánica San-Nicolás (N) en relación 2:1 a 28 días. . 68

Gráfica 4.25. Resistencias a flexotracción de las probetas con distinta relación a/c y con sustitución total del cemento por cal y ceniza volcánica San-Nicolás (N) a 28 días. 68

Índice de tablas

Tabla 1.1. Composición característica en óxidos del cemento Portland tipo I.	3
Tabla 1.2. Componentes minerales principales del clínker. [1]	4
Tabla 1.3. Propiedades de componentes minerales del clínker. [1]	5
Tabla 1.4. Distintos tipos de adiciones al cemento.	6
Tabla 1.5. Productos de la familia de los Cementos comunes. La Norma UNE-EN 197-1:2011.[4]	6
Tabla 1.6. Requisitos mecánicos y físicos expresados como valores característicos. La Norma UNE-EN 197-1:2011. [4]	7
Tabla 3.1. Letras asignadas para cada tipo de los 4 de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.	11
Tabla 3.2. Dosificación de los morteros de probetas prismáticas de 4 tipos de ceniza con distinto tiempo de molienda.	31
Tabla 3.3. Dosificaciones de los morteros de probetas prismáticas con cal y con distinta relación a/mc.	31
Tabla 4.1. Denominación y origen de los 4 tipos de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.	38
Tabla 4.2. Tamaños de la partícula de distintas cenizas en función del tiempo de molienda.	38
Tabla 4.3. Parámetros granulométricos del cemento Portland CEM I 52,5R.	40
Tabla 4.4. Resultados del ensayo de la finura Blaine.	41
Tabla 4.5. Densidad real de la ceniza San-Nicolás para tiempo de molienda de 30 y 40 min.	42
Tabla 4.6. Densidad real de 4 tipos de ceniza de La Palma para tiempo de molienda de 60 minutos.	42
Tabla 4.7. Los resultados del ensayo de Pérdida al fuego.	43
Tabla 4.8. Leyenda del difractograma de la ceniza tipo Bombilla (B).	44
Tabla 4.9. Residuo soluble y residuo insoluble de las 4 cenizas.	45
Tabla 4.10. Composición química de los 4 tipos de las puzolanas naturales de la isla de La Palma.	46
Tabla 4.11. Evaluación de la reactividad puzolánica de los 4 tipos de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.	46
Tabla 4.12. Descripción de los datos del espacio de color CIELAB.	47
Tabla 4.13. Datos de medición absoluta del cemento.	47
Tabla 4.14. Media de los datos de medición absoluta y de la medición de la diferencia de color de 4 tipos de ceniza volcánica de la isla de La Palma.	47
Tabla 4.15. Media de los datos de medición absoluta y de la medición de la diferencia de color de las mezclas con sustitución de cemento por 15%, 25% y 35% de ceniza San-Nicolás (N).	48
Tabla 4.16. Resultados de evaluación de la puzolanicidad para 8 días.	57
Tabla 4.17. Resultados de evaluación de la puzolanicidad para 15 días.	57
Tabla 4.18. Trabajabilidades de las mezclas de morteros control y de morteros con adiciones de 4 tipos de ceniza volcánica de la isla de La Palma.	58

Tabla 4.19. Trabajabilidades de las mezclas de morteros de cal hidratada y la ceniza volcánica tipo San-Nicolás (N), con distintas relaciones agua/conglomerante.	58
Tabla 4.20. Comparación de resistencias a compresión de 15% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.....	63
Tabla 4.21. Comparación de resistencias a compresión de 25% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.....	63
Tabla 4.22. Comparación de resistencias a compresión de 35% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.....	63
Tabla 4.23. Resistencias a compresión obtenidas para las mezclas con ceniza de tipo San-Nicolás (N) molida durante 30, 40 y 60 min.....	64
Tabla 4.24. Comparación de resistencias a flexotracción de 15% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.....	66
Tabla 4.25. Comparación de resistencias a flexotracción de 25% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.....	66
Tabla 4.26. Comparación de resistencias a flexotracción de 35% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.....	66
Tabla 4.27. Resistencias a flexotracción obtenidas para las mezclas con ceniza de tipo San-Nicolás (N) molida durante 30, 40 y 60 min.....	67

1. Introducción

Existen evidencias que indican que la puzolana natural se había utilizado en la construcción por muchas civilizaciones a lo largo del tiempo. Es el caso del uso de cal con puzolana natural, también denominada la *tierra de diatomeas*, descubierta en el Golfo Pérsico que data 5000 a.C. o el compuesto de cemento, cal y tierra volcánica utilizado para un tanque de almacenamiento de aguas subterráneas en la isla de Rodas 400-500 a.C. Los pueblos hindúes y egipcios también estaban familiarizados con los morteros y hormigones fabricados con cementos cal-puzolana. [1]

Sin embargo, el término puzolana debe su nombre a la ciudad italiana de Pozzuoli, ubicada cerca de Nápoles en Italia. Es ahí donde los romanos encontraron la toba roja o púrpura, que finalmente molida, la mezclaban con cal y arena. [1]

Con la invención del cemento Portland en el año 1824 y debido a su rápida consolidación y endurecimiento, se convirtió en el material cementante favorito en la construcción y lo sigue siendo incluso hoy en día. [1]

No obstante, producir el cemento Portland causa un gran inconveniente. Actualmente, la producción de una tonelada de cemento Portland ordinario genera 0.55 toneladas de dióxido de carbono (CO_2) como consecuencia de la descarbonatación de la caliza. Para las actividades de cocción y molienda son necesarias 0.39 toneladas adicionales de CO_2 en emisiones de combustible, que contribuyen a un total de 0.94 toneladas de dióxido de carbono. El cemento es el segundo material consumido en el mundo, después del agua. Se espera que la demanda del cemento Portland se incrementará un 200% para el año 2050. [2]

Debido a este factor, la sociedad busca reducir las emisiones de dióxido de carbono producidas por la fabricación del cemento. De ahí surgen las investigaciones sobre distintos tipos de ceniza volcánica como sustitución parcial del cemento. Por otra parte, las erupciones volcánicas, que son fenómenos geológicos habituales para el planeta, producen unas cantidades de ceniza en volumen importante, lo que lo convierte en un residuo de origen natural. Con el objetivo de aprovechar este material en la construcción, se ahorra en el coste de almacenamiento de este residuo y, además, se libera el espacio donde se acopia.

1.1. Definición y clasificación de las puzolanas

La comunidad científica ha estado interesada en lograr una mejor comprensión de los materiales cementantes suplementarios que podrían utilizarse para sustituir parcial o totalmente al cemento Portland. Un ejemplo de estos materiales cementantes suplementarios son los materiales puzolánicos. Sus principales componentes son la sílice (SiO_2) y la alúmina vítrea (Al_2O_3) que carecen de las propiedades hidráulicas. Sin embargo, cuando estos componentes se mezclan con la cal en presencia del agua, son capaces de fijar el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de esta manera forman compuestos estables que tienen propiedades cementantes hidráulicas. [2]

Las puzolanas se clasifican en dos tipos principales:

- Naturales (Clase N). Se pueden clasificar a su vez en 2 grupos:
 - Rocas volcánicas. En estas el constituyente amorfo es vidrio producido por un enfriamiento brusco de la lava. Un ejemplo de ellas son las cenizas volcánicas, la piedra pómez, las tobas, la escoria y la obsidiana. [3]
 - Rocas o suelos en las que el constituyente silíceo contiene ópalo. Sus representantes son las tierras de diatomeas o las arcillas calcinadas por vía natural a partir del calor o de un flujo de lava. [3]
- Artificiales. Entre ellas se destacan las siguientes puzolanas:

- Cenizas volantes. Son las cenizas que se producen en la combustión de carbón mineral (lignito), principalmente en las plantas térmicas de generación de electricidad. Pueden ser de tipo sulfocálcico o calcáreo o de tipo silicoaluminoso o silíceo. [3]
- Arcillas activadas o calcinadas artificialmente. Son los residuos de la quema de ladrillos de arcilla y otros tipos de arcilla que hayan estado sometidos a las temperaturas superiores a los 700-800°C. [3]
- Cenizas de residuos agrícolas. Los representantes más destacados son las cenizas obtenidas de cáscara de arroz, de bagazo de caña de azúcar y de paja de caña de azúcar. Cuando estos residuos transitan por un proceso adecuado de quemado, se obtiene un residuo mineral rico en sílice, cuya estructura depende en gran parte de la temperatura de combustión. [3]
- Humo de sílice: también llamado microsílíce o sílice activa, es un producto inorgánico constituido por partículas esféricas de gran finura que se origina en la reducción del cuarzo con carbón, durante los procesos de obtención de silicio metal y ferrosilicio en hornos eléctricos de arco. El polvo se recoge en filtros de mangas, constando de partículas esféricas de SiO_2 amorfo en un porcentaje variable entre un 85 y 89%. [4]

1.2. Composición mineral y propiedades físicas de las cenizas volcánicas

Los componentes fundamentales de las cenizas volcánicas son la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3). Estas cenizas también pueden contener menores proporciones de otros óxidos puzolánicos, como óxido de hierro (Fe_2O_3), y otros óxidos como óxido de magnesio (MgO). Existen cenizas que pueden contener entre 5 y 10% de óxido de calcio (CaO), responsable de las propiedades hidráulicas cementicias del material. [2]

El contenido mineral de las cenizas volcánicas depende de la composición del magma y de las condiciones de erupción. Las cenizas volcánicas varían desde la estructura vítrea o amorfa hasta completamente cristalina. Los minerales más comunes encontrados en las cenizas volcánicas son los silicatos. [2]

En cuanto a las propiedades físicas, la superficie específica de las cenizas volcánicas, determinada por el método Blaine según las especificaciones de la ASTM C204, oscila entre 240 y 1640 m^2/kg , lo cual es generalmente más fino que la superficie específica del cemento Portland de 367 m^2/kg . [2]

El proceso de molienda produce pérdida de la cristalinidad del material e incrementa la amorfización de los minerales. Los estudios resaltan que los tamaños más finos de ceniza volcánica forman mayores cantidades del gel CSH y CASH, responsables de obtener la resistencia inicial a compresión en la pasta de cemento. Además, las partículas de ceniza volcánica más pequeñas producen una estructura más densa, con menos poros o poros más pequeños, lo que favorece a una resistencia a compresión y durabilidad mayores. [2]

Los estudios realizados reportan que los cementos mezclados que contienen las cenizas volcánicas más finas tienen mayor calor de hidratación debido al efecto nucleación. Otros han concluido que el tiempo prolongado de molienda de las cenizas pueden causar una reducción de la reactividad del material. [2]

1.3. Efectos de las puzolanas en el cemento

El cemento es un conglomerante hidráulico, en otras palabras, un material inorgánico finamente molido que cuando es amasado con el agua forma una pasta que fragua y luego endurece por

medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. [5]

El cemento conforme a la Norma UNE-EN 197-1:2011, designado como cemento CEM, debe ser capaz, cuando se dosifica y mezcla de manera apropiada con áridos y agua, de producir un hormigón o mortero que conserve su trabajabilidad durante un tiempo suficiente y de alcanzar, después de unos periodos definidos, los niveles especificados de resistencia. Además, debe tener estabilidad de volumen a largo plazo. [5]

El endurecimiento hidráulico del cemento CEM se debe principalmente a la hidratación de los silicatos de calcio, aunque también pueden participar en el proceso de endurecimiento otros compuestos químicos, como, por ejemplo, los aluminatos. La suma de las proporciones de óxido de calcio reactivo (CaO) y de dióxido de silicio reactivo (SiO₂) en el cemento debe ser al menos del 50% en masa, cuando las proporciones se determinen de acuerdo con la Norma UNE-EN 196-2:2014 [5]

El clínker de cemento Portland (K) se obtiene por sinterización de una mezcla especificada con precisión de materias primas (crudo, harina o pasta) conteniendo elementos, normalmente expresados en forma de óxidos, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y pequeñas cantidades de otros materiales. El crudo, harina o pasta, se divide finamente y se mezcla íntimamente para obtener un producto homogéneo. [5]

En la siguiente Tabla 1.1 se representa la composición característica en óxidos para un cemento Portland tipo I, donde los componentes principales son el óxido de calcio (CaO) y la sílice (SiO₂) mientras el resto se consideran como componentes secundarios y las sustancias que se encuentran en proporciones pequeñas, como, por ejemplo, óxido de magnesio (MgO), óxido sulfúrico (SO₃) o el óxido de titanio (TiO₂).

Óxido	Contenido %
CaO	60 - 67
SiO ₂	17 - 25
Al ₂ O ₃	3 - 8
Fe ₂ O ₃	0.5 - 0.6
MgO	0.1 - 4.0
Na ₂ O+K ₂ O	0.4 - 1.3
SO ₃	0.1 - 2.5
TiO ₂	0 - 0.5
Mn ₂ O ₃	0 - 0.3

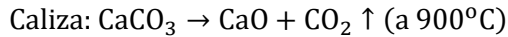
Tabla 1.1. Composición característica en óxidos del cemento Portland tipo I.

La composición aproximada del clínker contiene 67% del óxido de calcio, 22% de óxido de sílice, 5% de alúmina, 3% del óxido de hierro(III) y un 3% de otros componentes; además contiene habitualmente 4 fases principales denominadas alita (C₃S), belita (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) y aluminoferrito tetracálcico (C₄AF). Las fases de sulfatos y óxidos alcalinos están representadas en cantidades menores.

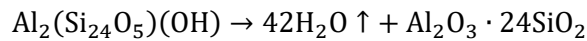
Los componentes minerales principales del clínker son el resultado de la combinación de dos o más óxidos principales que forman compuestos mixtos. [1]

El clínker se encuentra en mayor parte en estado cristalino, aunque también existe aproximadamente un 10% de los compuestos en estado amorfo. A continuación, se describen las reacciones químicas que tienen lugar durante la preparación del clínker:

Las materias primas sufren una descomposición al calentarlas, generando de esta manera los óxidos libres:

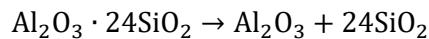


Arcilla: (a 900°C)



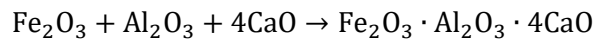
Caolinita: $\text{Al}_2(\text{Si}_{24}\text{O}_5)(\text{OH})$

Metacaolín: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2$

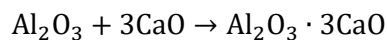


Seguidamente, por encima de los 1000°C se inician las reacciones de formación a partir de los óxidos, según el siguiente orden:

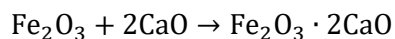
Cada mol del óxido de hierro (Fe_2O_3) reacciona con 1 mol de alúmina (Al_2O_3) y 4 moles de óxido de calcio (CaO), formando el aluminoferrito tetracálcico (C_4AF):



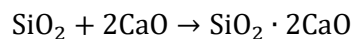
Si la proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ es mayor que la unidad, la alúmina sobrada de la reacción anterior, se combina con 3 moles de óxido de calcio (CaO) para formar el aluminato tricálcico, (C_3A):



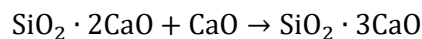
Si la proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ es menor que la unidad, el óxido de hierro (Fe_2O_3) que no se ha combinado en la primera reacción, lo realiza con 2 moles de óxido de calcio (CaO) para formar el ferrito dicálcico, (C_2F):



Una vez saturados de cal los óxidos de hierro y aluminio, comienza a reaccionar la sílice (SiO_2), que forma con el óxido de calcio (CaO) el silicato dicálcico (C_2S):



Después de completarse la reacción anterior, en caso de que haya sobrado cal, el silicato dicálcico formado reacciona con más cal para formar el silicato tricálcico, (C_3S):



A continuación, en la Tabla 1.2 se observan los componentes minerales principales del clínker:

Denominación	Formula química	Sigla
Silicato tricálcico	$\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$	C_3S
Silicato dicálcico	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$	C_2S
Aluminoferrito tetracálcico	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$	C_4AF
Aluminato tricálcico	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$	C_3A
Ferrito dicálcico	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$	C_2F

Tabla 1.2. Componentes minerales principales del clínker. [1]

En la siguiente Tabla 1.3 se resumen las propiedades de cada uno de los constituyentes del clinker:

Propiedades	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	C ₂ F
Velocidad de hidratación	Grande	Pequeña	Grande	Instantánea	Grande
Calor de hidratación	Grande	Pequeña	Pequeña	Grande	Pequeña
Resistencias mecánicas	Grande	Grande	Escasa	Escasa	Escasa
Resistencias químicas	Aceptable	Buena	Buena	Muy mala	Buena

Tabla 1.3. Propiedades de componentes minerales del clinker. [1]

La hidratación se produce cuando el compuesto anhidro reacciona con el agua que da lugar a un compuesto hidratado. Tanto el proceso de hidratación del cemento Portland como la cinética de reacción dependen de los siguientes factores: [1]

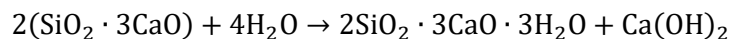
- Composición de las fases en el cemento y de la presencia de otros iones.
- Finura del cemento, en particular depende de su distribución de tamaño de partículas y de su superficie específica.
- Relación agua/cemento (a/c).
- Temperatura de curado.
- Presencia de las adiciones.

La hidratación del cemento es función de las reacciones entre los constituyentes del cemento C₃S, C₂S, C₄AF, C₃A y el agua, a parte de la existencia de yeso. En general, se producen las siguientes reacciones: [1]

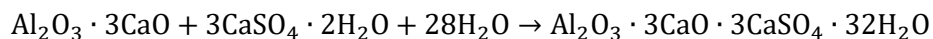
- Alita C₃S: reacciona de manera rápida y forma C-S-H o Tobermorita e hidróxido cálcico o Portlandita (Ca(OH)₂).



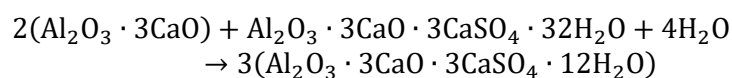
- Belita C₂S: reacciona más lentamente.



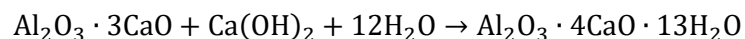
- Formación de Etringita:



- Formación de Monosulfato:



- Formación de Aluminato cálcico hidratado:



Después del proceso de hidratación del cemento se obtienen distintos productos hidratados con sus características particulares:

- Tobermorita: se conoce como el gel CSH y es el esqueleto interno de la pasta de cemento, presenta alta adherencia con los áridos, tiene baja cristalinidad y es el responsable de la resistencia mecánica.
- Portlandita: este producto aporta la adherencia de la pasta con los áridos calizos y es responsable de mantener la reserva alcalina, sosteniendo el pH entre 12 y 13. Es el segundo producto más abundante en la pasta de cemento hidratada, es un material cristalino que favorece a la adherencia mecánica.

- Etringita: depende de las fases de aluminato tricálcico (C₃A), la fase férrica y la orientación del cristal. Después de alcanzar un máximo de formación disminuye su cantidad, mientras se incrementa la formación de monosulfoluminato.

En la siguiente Tabla 1.4, conforme a la Norma UNE-EN 197-1:2011 [5], se recogen distintas adiciones que pueden ser añadidas al cemento:

Denominación	Designación
Escoria granulada de horno alto	S
Puzolana natural	P
Puzolana natural calcinada	Q
Ceniza volante sílicea	V
Ceniza volante calcárea	W
Esquisto calcinado	T
Caliza	L, LL
Humo de sílice	D

Tabla 1.4. Distintos tipos de adiciones al cemento.

A continuación, se presentan los productos de la familia de los cementos cubiertos por la Norma UNE-EN 197-1:2011, y su designación. Estos cementos se agrupan en cinco tipos principales y la composición de cada uno de los productos de la familia de los cementos comunes debe estar de acuerdo con lo indicado en la Tabla 1.5. [5]

Tipos principales	Designación y denominación de los 27 productos (tipos de cementos comunes)		Composición (proporción en masa ^a)										Componentes minoritarios adicionales	
			Componentes principales											
			Clinker	Escoria de horno alto	Humo de sílice	Puzolana		Ceniza volante		Esquisto calcinado	Caliza			
natural	calcinada	sílicea				calcárea	L	LL						
			K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con puzolana	CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con esquisto calcinado	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
Cemento Portland compuesto ^c	CEM II/A-M	80-88	<-----12-20----->										0-5	
	CEM II/B-M	65-79	<-----21-35----->										0-5	
CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico ^c	CEM IV/A	65-89	-	<-----11-35----->						-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<-----36-55----->						-	-	0-5	
CEM V	Cemento compuesto ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	<-----18-30----->				-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	<-----31-49----->				-	-	-	0-5	

^a Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales.
^b La proporción de humo de sílice está limitada al 10%.
^c En los cementos Portland compuestos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en los cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en los cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B, los componentes principales diferentes del clinker se deben declarar en la designación del cemento (véanse los ejemplos en el capítulo 8).

Tabla 1.5. Productos de la familia de los Cementos comunes. La Norma UNE-EN 197-1:2011.[4]

La Norma UNE-EN 197-1:2011 recoge 27 tipos de cementos comunes con la composición en masa de los componentes principales y los componentes minoritarios adicionales. Asimismo, en la Tabla 1.6 se representan los requisitos que deben cumplir los cementos respecto a las resistencias iniciales para cada clase de resistencia nominal.

Clase de resistencia	Resistencia a compresión MPa			Tiempo de principio de fraguado	Estabilidad de volumen (Expansión)
	Resistencia inicial		Resistencia nominal		
	2 días	7 días	28 días	mín.	mm
32,5 L ^a	–	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32,5 N	–	≥ 16,0			
32,5 R	≥ 10,0	–			
42,5 L ^a	–	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	≤ 10
42,5 N	≥ 10,0	–			
42,5 R	≥ 20,0	–			
52,5 L ^a	≥ 10,0	–	≥ 52,5	–	≥ 45
52,5 N	≥ 20,0	–			
52,5 R	≥ 30,0	–			

^a Clase de resistencia definida sólo para los cementos CEM III

Tabla 1.6. Requisitos mecánicos y físicos expresados como valores característicos. La Norma UNE-EN 197-1:2011. [4]

Los materiales puzolánicos son sustancias naturales de composición silíceo o silico-aluminosa o una combinación de ambas. [5]

Los materiales puzolánicos no endurecen por sí mismos cuando se amasan con agua, pero finamente molidos y en presencia de agua reaccionan, a temperatura ambiente, con el hidróxido de calcio disuelto (Ca(OH)₂) para formar compuestos de silicato de calcio y de aluminato de calcio capaces de desarrollar resistencia. Estos compuestos son similares a los que se forman durante el endurecimiento de los materiales hidráulicos. [5]

En el caso de la ceniza volcánica de la isla de La Palma se trata de la puzolana natural calcinada, ya que se trata del material de origen volcánico activado por tratamiento térmico.

La reacción entre la puzolana y el hidróxido de calcio es conocida como la reacción puzolánica. Se trata de una reacción ácido-base, en la cual la base, es decir, el reactivo alcalino, lo constituye el hidróxido cálcico, y el ácido lo constituye la puzolana. El contenido en óxidos de carácter ácido en la puzolana debe de ser elevado. Estos óxidos son el óxido de silicio (SiO₂), el óxido de aluminio (Al₂O₃) y el óxido de hierro (Fe₂O₃).

La presencia de la puzolana en el sistema de hidratación modifica los mecanismos de hidratación de los compuestos principales del cemento Portland, afectando el calor de hidratación, contenido de hidróxido cálcico, la cantidad de agua combinada y el grado de reacción de los componentes. [6]

En conclusión, es la reacción que se da entre el óxido de silicio, la cal y el agua, para producir silicatos de calcio hidratados (CSH o Tobermorita). En el caso de que la puzolana presente alúmina reactiva, se generan también reacciones que dan lugar a aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y a silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH). [6]

En la reacción de hidratación de las pastas de cemento mezclado con puzolanas, se encuentran productos de la reacción muy similares a los encontrados en las pastas de cemento sin adiciones, la diferencia entre las fases involucra la variación en la reacción de sus componentes y su morfología. [6]

Entre las aplicaciones de la ceniza volcánica, además de como el sustituto parcial del cemento en la fabricación del hormigón o morteros, también se utiliza como el fertilizante, material para la fabricación de cosméticos, en la industria automovilística e incluso como pasta dental.

Los antiguos romanos utilizaban el *opus caementicium* que consistía en una mezcla de arena, áridos gruesos, cal, puzolanas de Pozzuoli y el agua, cuya resistencia y solidez una vez fraguado era comparable y hasta superior en algunos casos a las que proporcionaban los sillares.

Como ejemplos de construcción de aquella época se puede destacar la cúpula del Panteón de Agripa, en Roma, revestimientos de muros del teatro de Pompeyo o El Coliseo o Anfiteatro Flavio.

En la actualidad se realiza una variedad de las investigaciones en distintos puntos del mundo con el objetivo de descubrir las propiedades de las cenizas estudiadas y sus posibles aplicaciones en la fabricación de hormigón o mortero.

1.4. Las cenizas volcánicas de la isla de La Palma

En este Trabajo Fin de Máster se ha realizado una investigación sobre el uso de las cenizas volcánicas de la isla de La Palma. Esta isla está ubicada en el océano Atlántico y pertenece a la Comunidad Autónoma de Canarias en España. Las cenizas volcánicas se han originado durante la erupción volcánica en la isla de la Palma en la zona de Cabeza de Vaca, en el municipio de El Paso, que tenía lugar en el periodo desde las 14:10 el día 19 de septiembre de 2021 hasta el día 25 de diciembre de 2021. [7], [8], [9]

Para realizar un estudio más amplio, las cenizas se habían recogido en cuatro zonas diferentes de la isla (Figura 1.1).

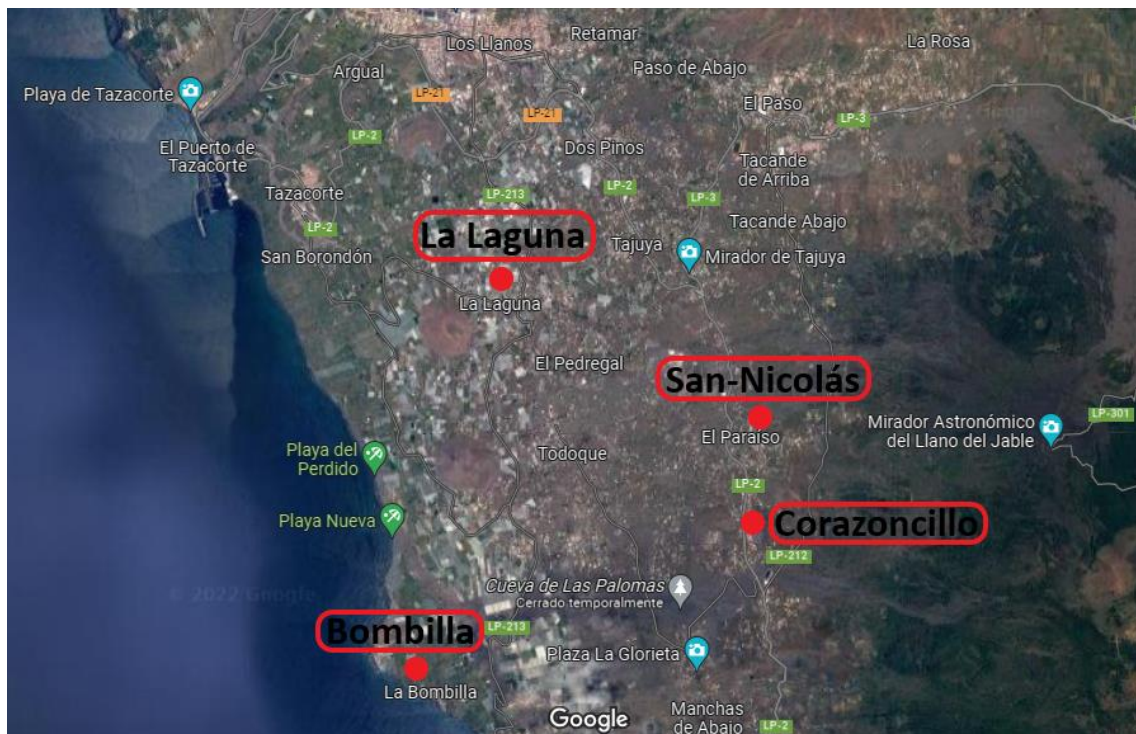


Figura 1.1 Zonas de recogida de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.

A continuación, se describen los cuatro lugares de donde se ha recogido el material necesario para realizar la investigación:

- Carretera San-Nicolás o LP-212 Tacande, que transcurre desde el casco urbano de El Paso en el norte hasta el barrio Las Manchas en el sur que pertenece al mismo municipio. [10]
- Camino Corazoncillo. Se trata de una calle a la que se puede llegar desviándose por LP-2 Circunvalación Sur a la altura del Camino Aniceto o bien del Camino José Pons la

Jurona. También es accesible desde el norte del barrio Las Manchas cogiendo la LP-2 Circunvalación Sur.

- La Laguna. Es una localidad española perteneciente al municipio de Los Llanos de Aridane, situado al suroeste de isla de La Palma.
- La Bombilla. Es un pueblo en la costa occidental de la isla de La Palma, ubicado al noreste de la localidad costera Puerto de Naos.

2. Objetivos

Los objetivos de la investigación se subdividen en dos tipos: uno principal y otros que son los objetivos específicos.

2.1. Objetivo principal

El objetivo general del Trabajo Fin de Máster es el estudio de las propiedades de las cenizas volcánicas de la isla de La Palma, con el propósito de evaluar su calidad para aplicaciones en la construcción como material puzolánico en cementos.

2.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos a su vez se subdividen en cuatro:

- Caracterizar física y químicamente la puzolana natural que es la ceniza volcánica.
- Estudiar la reactividad puzolánica de la ceniza volcánica mediante el ensayo de puzolanidad.
- Estudiar la reactividad química y mecánica realizando mezclas de puzolana con cemento y puzolana con cal.
- Valorar las aplicaciones ingenieriles que pueden derivarse de su uso, así como de la posible fabricación de cementos comerciales que contengan ceniza volcánica de La Palma y su uso ingenieril.

3. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental ha consistido en la preparación, caracterización y la aplicación del material para los diferentes ensayos planteados.

3.1. Materiales

A continuación, se describen los materiales usados en distintos ensayos y en la fabricación de las probetas de mortero.

3.1.1. Cemento

Para la preparación de las probetas de mortero se ha utilizado un único tipo de cemento, concretamente cemento Portland tipo CEM I 52,5R. Cemento fue suministrado por la empresa CEMENTVAL (Puerto de Sagunto).

3.1.2. Arena

Para la preparación de las probetas de mortero se ha utilizado arena silíceo (cuarzo). Ha sido suministrada por la empresa Sílices Carrión Martínez S.L.

En la Figura 3.1 se representan los sacos abiertos de arenas de tres granulometrías diferentes que han sido utilizados para la fabricación de las probetas de mortero. Éstas se han definido como arena gruesa, arena media y arena fina. Con ellas se ha realizado una combinación para producir una arena semejante a la normalizada.



Figura 3.1. Recipientes con las arenas utilizadas durante la fabricación de las probetas de mortero.

3.1.3. Agua

El agua utilizada en la preparación de las probetas de mortero procede de la red de distribución del agua de la Universitat Politècnica de València.

En la Figura 3.2 se observa un recipiente con el agua, un bol con arenas mezcladas y otro bol con el cemento mezclado con ceniza volcánica molida.



Figura 3.2. Recipientes con el agua, arenas, ceniza volcánica y cemento dosificados.

3.1.4. Hidróxido de calcio

El hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) ha sido utilizado en la preparación de las probetas donde el cemento se ha sustituido por completo. También se ha usado para el agua de curado de las probetas. Se trata de la cal cálcica CL80 que cumple con la Norma UNE-EN 459-1:2016. [11] Fue suministrado por la empresa Cales Pascual. A continuación, se representa esta sustancia en las Figuras 3.3 y 3.4.



Figura 3.3. Cal depositada dentro del recipiente con tapa hermética.



Figura 3.4. Cal depositada dentro del cubo.

3.1.5. Puzolanas volcánicas

El material utilizado para sustituir en parte el cemento Portland en las probetas de mortero han sido las cenizas volcánicas de la isla de La Palma. En la Tabla 3.1 se representan los 4 tipos de ceniza, de 4 zonas distintas de la isla, suministradas por Presidencia del Gobierno de Canarias y recogidas por la UME (Unidad Militar de Emergencias). En función del nombre de la zona a cada tipo se le ha asignado una letra.

Nombre	Denominación
San-Nicolás	N
Corazoncillo	C
La Laguna	L
Bombilla	B

Tabla 3.1. Letras asignadas para cada tipo de los 4 de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.

3.2. Equipos y procedimientos experimentales

A continuación, se describen tanto los equipos utilizados durante la investigación como los ensayos realizados.

3.2.1. Molienda de la ceniza volcánica

Para poder realizar la totalidad de los ensayos propuestos, ha sido necesario obtener las partículas finas de la ceniza volcánica. Para ello ha sido necesario moler el material en los molinos del laboratorio.

Previamente, se ha procedido a secar las cenizas recogidas, de 50 kg de cada tipo, en una estufa durante 24 horas.

A continuación, se observa el aspecto del material antes de introducirlo en la estufa (Figuras 3.5 a 3.8).



Figura 3.5. Cenizas de San-Nicolás (N) antes de proceso de secado.



Figura 3.6. Cenizas de Corazoncillo (C) antes de proceso de secado.



Figura 3.7. Cenizas de La Laguna (L) antes de proceso de secado.



Figura 3.8. Cenizas de Bombilla (B) antes de proceso de secado.

Luego, las muestras secas se han depositado dentro de los bidones con los nombres correspondientes para su distinción:



Figura 3.9. Cenizas volcánicas secadas y depositadas dentro de los bidones.

Tras secar las cenizas volcánicas, se ha procedido a realizar la molienda de cada tipo de ceniza. Los equipos utilizados para este proceso se describen a continuación (Figura 3.10):

- Tarro de molienda con tapa.
- Bolas de alúmina.
- Pala de plástico
- Pincel.
- Cuchara.
- Vaso de precipitados.
- Barreño.

- Tamiz.

El procedimiento para preparar la muestra de ceniza molida es el siguiente:

- Se recoge una muestra de ceniza original de 600 g con el cogedor y se vierte al tarro con 65 bolas de alúmina dentro y se tapa (Figura 3.11).
- El tarro se coloca dentro del molino y se fija con el brazo mecánico (Figura 3.12).
- Se anota el tiempo que se desea moler la muestra y se espera hasta que se pare la máquina (Figura 3.13).
- Se saca el tarro y se deja enfriar durante el tiempo estimado. La muestra molida se vierte dentro del tamiz que se coloca sobre el barreño (Figura 3.14).
- El material que se queda dentro del barreño se acumula en una bolsa de plástico con pala (Figura 3.15) o bien se saca una parte con la cuchara y se guarda en un frasco para realizar la granulometría láser.



Figura 3.10. Equipos utilizados para el proceso de molienda de la ceniza volcánica.



Figura 3.11. Tarro con bolas depositadas en él y vaso de precipitados con la ceniza volcánica antes de moler.



Figura 3.12. Tarro fijado dentro del molino con el brazo mecánico.



Figura 3.13. Molino con el tiempo programado para realizar el proceso de molienda.

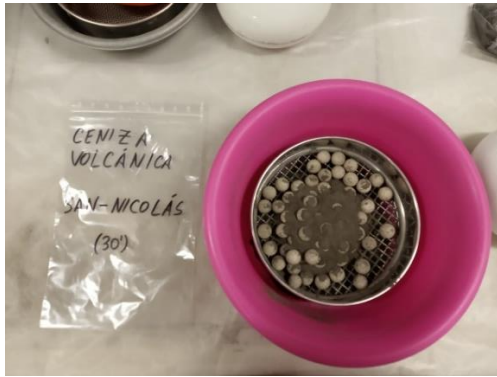


Figura 3.14. Ceniza molida dentro del bol con tamiz y bolsa de plástico para su conservación.



Figura 3.15. Ceniza molida durante 60 minutos de San-Nicolás (N) depositada dentro de las bolsas de plástico.

3.2.2. Granulometría por difracción láser (ADL)

Durante la investigación de la distribución del tamaño de partículas de la ceniza volcánica se ha utilizado el analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000 fabricado por Malvern Panalytical (Figura 3.16). Este equipo permite determinar el tamaño de las partículas de materiales en el rango entre 0.02 y 2000 μm . [12]

A partir del modelo Fraunhofer y la teoría de Mie sobre la dispersión de la luz, el equipo electrónico utiliza el banco óptico para capturar el patrón de la dispersión real de un campo de partículas. Posteriormente, basándose en estas teorías, calcula el tamaño de las partículas que crearon ese patrón. [13]

En el informe de análisis granulométrico el equipo representa distintos datos entre los cuales destaca el diámetro medio de la partícula y los percentiles que indican el volumen de las partículas que se encuentra por debajo del tamaño indicado: $d(0,1)$ corresponde al 10% del volumen total de la muestra, $d(0,5)$ al 50% y $d(0,9)$ al 90%.

La muestra de ceniza volcánica se introduce en un recipiente con el agua desionizada mientras está funcionando la bomba (Figura 3.17). Para desapelmar las partículas, se utiliza una fuente de ultrasonidos para dispersar posibles coágulos, formados dentro del agua. Cuando se alcanza un valor entre los 10 y 20% de la obscuración láser, se realiza la medida y se obtiene el resultado a través del software.



Figura 3.16. Analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000 fabricado por la empresa Malvern Panalytical.



Figura 3.17. Equipo para programación de las opciones de agitación y ultrasonidos.

3.2.3. Finura de Blaine

Para realizar este ensayo se ha empleado el método de permeabilidad al aire (método Blaine). Con este método se mide el área superficial específica, es decir, el área superficial con relación

a la masa, por comparación con una muestra de material de referencia. La determinación del área superficial específica sirve para comprobar la uniformidad del proceso de molienda. Dicho método solo permite un juicio limitado sobre las propiedades del material utilizado. [14]

Para la realización de este ensayo se ha utilizado la Norma UNE-EN 196-6:2019 [14] y los equipos de la empresa Cementval.

El área superficie específica, S , de la ceniza volcánica sometida a ensayo se ha expresado en centímetros cuadrados por gramo (cm^2/g).

3.2.4. Cálculo de la densidad real

La determinación de la densidad real se ha realizado con el método del picnómetro mediante siguiente expresión: [15]

$$D_R = \frac{P_{ms}}{V_R} = \frac{P_{ms} * D_I}{P_{ms} + P_{(p,a)} - P_{(p,a,m)}} \quad (1)$$

Donde:

D_R : Densidad real de la muestra (g/cm^3);

P_{ms} : Masa de la muestra triturada y desecada (g);

V_R : Volumen real (cm^3);

D_I : Densidad del disolvente no halogenado (g/cm^3);

$P_{(p,a)}$: Masa del picnómetro lleno de disolvente no halogenado hasta la señal de enrase (g);

$P_{(p,a,m)}$: Masa del picnómetro con la muestra triturada y lleno de disolvente no halogenado hasta la señal de enrase (g).

La realización de este ensayo ha seguido el siguiente orden:

- Se rellena el picnómetro con la disolución (en este caso se ha utilizado el etanol), se eliminan las burbujas de aire, luego se enrasa y se anota el resultado.
- Aproximadamente la mitad de la disolución se vierte a un vaso de plástico.
- Se pesa 1 g con 4 decimales de precisión de un tipo de ceniza molida con el papel vegetal.
- Con la precaución, la muestra de ceniza se vierte dentro del picnómetro.
- Utilizando la pipeta, se extrae el etanol del vaso de plástico y se lavan las paredes de la parte estrecha del picnómetro donde pueden haberse pegado las partículas de la ceniza.
- Se eliminan las burbujas del aire de la mezcla y se enrasa. Se anota el resultado.
- Se calcula la densidad real. Se repite el proceso para el mismo tipo de ceniza para obtener la media de los dos valores.

3.2.5. Pérdida al fuego

Para realizar este ensayo se ha calentado, durante 2 horas, la ceniza molida durante 60 minutos en la mufla modelo Carbolite-RHF 1500 fabricada por CARBOLITE GERO. Se ha establecido una temperatura de calcinación de 950°C . En la siguiente Figura 3.18 se representa el equipo utilizado:



Figura 3.18. Mufla modelo Carbolite-RHF 1500.

3.2.6. Difracción de rayos X (DRX) y residuo insoluble

Para llevar a cabo este ensayo, se ha utilizado el equipo Bruker AXS D8 Advance situado en el Departamento de Química de la UPV.

A continuación, se representa la ley de Bragg que establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción, donde la n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin \theta$ menor o igual a 1: [16]

$$2 * d * \sin\theta = n * \lambda \quad (2)$$

Donde:

d : Separación entre los planos de la red cristalina del material (nm);

θ : Ángulo de incidencia θ (°);

n : Orden de difracción (1,2 o 3);

λ : Longitud de onda de rayos X (nm).

Se ha utilizado la radiación K_{α} de Cu y monocromador secundario (filtro de Níquel) que elimina la radiación K_{β} de Cu. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se ha ajustado en todas las medidas a 20 mA y 40 KV respectivamente. Se registraron los difractogramas para el intervalo 2θ entre 5° y 70°, con un ángulo de paso de 0.02 y un tiempo de acumulación de 2 segundos.

En la siguiente imagen (Figura 3.19) se representa el recipiente donde se introducen muestras de ceniza antes de ser sometidos al ensayo:



Figura 3.19. Recipiente que contiene tubos de microcentrífuga con los 4 tipos de la ceniza volcánica de la isla de La Palma y la microcentrífuga con el material a ensayar.

Para conocer la cantidad del residuo insoluble contenido en las puzolanas naturales de la isla de La Palma se ha utilizado la Norma UNE-EN 196-2:2014. El objetivo de este método es evaluar la cantidad de residuo insoluble presente en las cenizas, y por tanto el porcentaje en el material que no será reactivo debido a que no se disuelve. [17]

El procedimiento para realizar este ensayo ha sido el siguiente:

- Se pesa 1 ± 0.05 g de cada tipo de ceniza molida (m_{13}) y se pasan a los vasos de precipitados.
- Se añaden 25 mL de agua y se dispersan con un agitador de vidrio.
- Se añaden 40 mL de ácido clorhídrico concentrado y se calienta la disolución.
- La muestra se desmenuza con el extremo aplanado de la varilla de vidrio para lograr una descomposición completa.
- Los vasos de precipitados se colocan en un baño de arena para evaporar a sequedad (Figura 3.20).



Figura 3.20. Vasos de precipitados con 4 tipos de ceniza volcánica dentro del baño de arena.

- Los vasos se sacan del baño de arena, vuelven a calentarse y se colocan en una cámara donde se procede a la filtración de la muestra con 100 mL de ácido clorhídrico 1:3 (HCl 1:3) a través de papel de filtro medio (Figura 3.21).

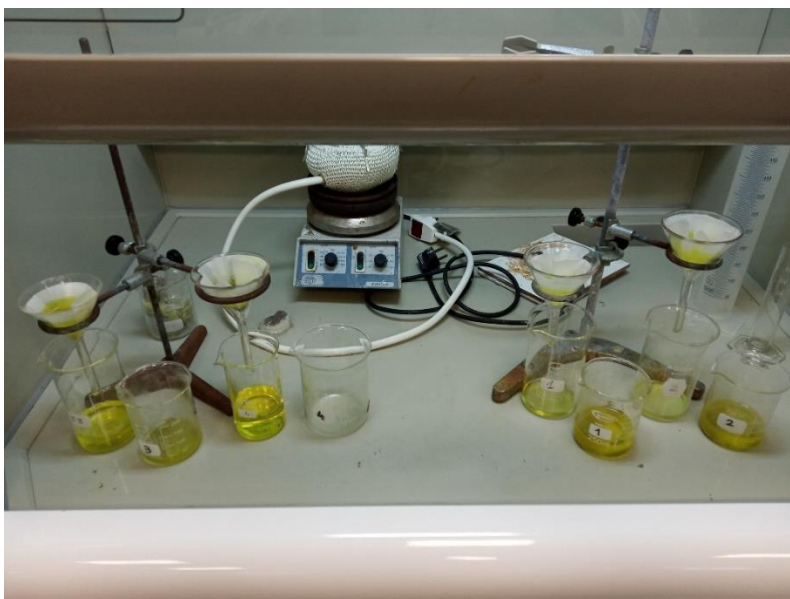


Figura 3.21. Proceso de filtración de cada tipo de ceniza volcánica con el ácido clorhídrico.

- Además, cada muestra se lavará con agua desionizada a temperatura próxima a la ebullición y se comprobará con la disolución de nitrato de plata (AgNO_3) con objetivo de no detectar presencia de iones cloruro en el líquido filtrado (Figura 3.22).



Figura 3.22. Comprobación de la presencia de iones cloruro dentro del líquido filtrado con el nitrato de plata.

- El filtro, con el residuo retenido, se introduce en un matraz de 250 mL y se le añade 100 mL de disolución de hidróxido de potasio de concentración 4 mol (KOH). Se deja en reposo durante 16 horas y luego se hierve esta disolución a reflujo durante 4 horas (Figuras 3.23 y 3.24).



Figura 3.23. Matraz de 250 mL sometido al proceso de hervido.



Figura 3.24. Matraz de 250 mL después del proceso de hervido.

- Se repite el proceso de filtración a través de papel de filtro medio con agua desionizada y luego con 100 mL de ácido clorhídrico 1:9 (HCl 1:9) (Figuras 3.25 y 3.26).



Figura 3.25. Proceso de filtración con agua desionizada y ácido clorhídrico de cenizas La Laguna (L) y Bombilla (B).



Figura 3.26. Proceso de filtración con agua desionizada y ácido clorhídrico de ceniza de San-Nicolás (N) y Corazoncillo (C).

- Los filtros se lavan con el agua a temperatura próxima a la de ebullición hasta que el filtrado esté exento de iones cloruro al ensayarlo con una disolución de nitrato de plata (AgNO_3).
- Estos filtros se introducen en la estufa a 60°C durante 1 hora para secar la muestra (Figuras 3.27 y 3.28).



Figura 3.27. Filtro de papel antes de someterlo al proceso de secado a 60°C.



Figura 3.28. Estufa donde se introducen los filtros de papel para someterlos al proceso de secado a 60°C.

- A continuación, las muestras secadas se queman en los crisoles hasta agotar los filtros (Figuras 3.29 y 3.30).



Figura 3.29. Filtro de papel depositado dentro de un crisol.



Figura 3.30. Filtro de papel calcinado dentro de un crisol.

- Finalmente, los filtros se calcinan a una temperatura de 950°C±25°C hasta alcanzar la constancia de masa (m_{14}) (Figura 3.31).



Figura 3.31. Interior de la estufa donde se calcinan los restos de los filtros a 950°C±25°C.

- El residuo insoluble, en tanto por ciento en masa, se obtiene según la siguiente expresión:

$$\text{Residuo insoluble} = \frac{m_{14}}{m_{13}} * 100\% \quad (3)$$

Donde:

m_{14} : Masa de la muestra calcinada (g);

m_{13} : Masa de la muestra (g).

3.2.7. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica que se utiliza para determinar la composición atómica o elemental de los materiales, tanto cualitativa como cuantitativamente. El fundamento de las técnicas espectrométricas consiste en la existencia de un sistema atómico con varios niveles de energía y posibles transiciones entre ellos. La base de estas técnicas es la medida de la energía de la radiación electromagnética absorbida o emitida en estas transiciones. [18]

La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) se utiliza para determinar concentraciones de elementos químicos en diversos tipos de muestras, en este caso, en la ceniza volcánica de la isla de La Palma. El análisis de la composición de las muestras se realiza mediante la medición de un espectro de FRX. Se trata del método analítico de alta precisión, que tiene ventaja de no ser destructivo y que permite organizar las muestras de manera sencilla. [19]

Un equipo para realizar la fluorescencia de rayos X está formado por una fuente de excitación, habitualmente se trata de un tubo de rayos X, que hace llegar a la muestra un haz primario de rayos X. Este haz provoca que los átomos de la muestra a consecuencia de irradiación creen huecos de electrones en sus orbitales, convirtiendo de esta manera el átomo en un ion. Para que el átomo sea más estable, los electrones orbitales exteriores migran hacia los interiores, produciéndose una emisión de energía o fotones secundarios de rayos X durante la transición. Este fenómeno se denomina fluorescencia. Las longitudes de onda de estas fluorescencias son características de cada elemento y su intensidad es proporcional a la concentración de elemento de la muestra. La medida de las intensidades detectadas por el analizador es transformada en concentraciones a través del empleo de curvas de calibrado. [18]

Para realizar este ensayo se ha utilizado un espectrómetro secuencial de rayos X fabricado por la empresa Philips de la empresa CEMENTVAL. Se trata de un modelo Sequential MagicPro PW2400, equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. Esta máquina está constituida por un espectro secuencial con un canal de medida gobernado por un goniómetro, que cubre la totalidad del rango de medida del instrumento. Los diferentes componentes del equipo son controlados por microprocesador, proporcionándole así una gran flexibilidad. El conjunto del sistema se controla por el ordenador externo provisto del software correspondiente. Este equipo se representa a continuación en la Figura 3.32.

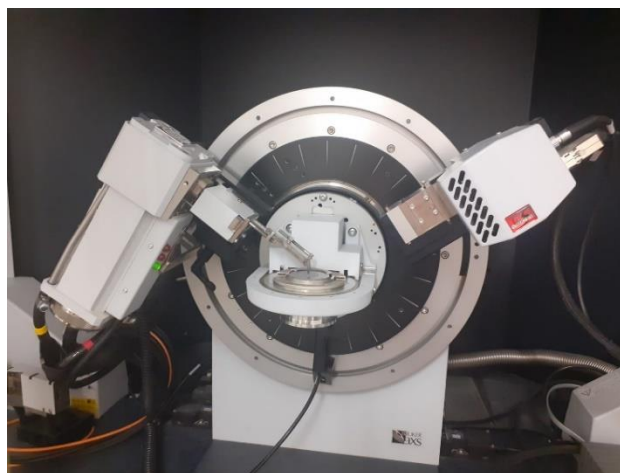


Figura 3.32. Espectrómetro secuencial de rayos X modelo Sequential MagicPro PW2400.

3.2.8. Colorimetría

El objetivo de este ensayo es descubrir las propiedades del color de la ceniza volcánica molida de la isla de La Palma y de las mezclas con sustitución de cemento por las cenizas de San-Nicolás (N) y comparar los resultados con el color del cemento Portland (CEM I 52,5R) empleado para la fabricación de las probetas de mortero.

Para evaluar el color de un objeto o expresarlo en forma precisa usando lenguaje y estándar consistente es necesario conocer distintos parámetros. [20]

Un método para expresar el color de un objeto usando algún tipo de anotación, como, por ejemplo, los números, se denomina espacio de color. Los resultados del ensayo se expresan en el espacio de color $L^*a^*b^*$, también referido como las coordenadas CIELAB (Figura 3.33). Actualmente es uno de los espacios de color más populares y uniformes usados para evaluar el color de un objeto. Este espacio de color es ampliamente usado porque correlaciona los valores numéricos de color consistentemente con la percepción visual humana. El espacio de color $L^*a^*b^*$ fue modelado en base a una teoría de color oponente que establece que dos colores no pueden ser rojo y verde al mismo tiempo o amarillo y azul al mismo tiempo. [20]

Por esta razón la L^* indica la luminosidad que va de - 100 (negro) a + 100 (blanco) y a^* (valores negativos indican verde, valores positivos indican rojo) con b^* (valores negativos indican azul, valores positivos indican amarillo) son las coordenadas cromáticas. [20], [21]

Para determinar la diferencia total de color entre las tres coordenadas, se debe usar la siguiente fórmula:

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Donde:

ΔE^* : Diferencia total de color;

ΔL^* : Diferencia en luz y oscuridad;

Δa^* : Diferencia en rojo y verde;

Δb^* : Diferencia en amarillo y azul.

Los instrumentos de medición de color pueden detectar diferencias no visibles por el ojo humano y mostrar esas diferencias de manera instantánea en forma numérica o en un gráfico de reflectancia espectral. Después de identificar las diferencias de color en función de los valores $L^*a^*b^*$, se establece si la muestra es aceptable o no. [20]

La tolerancia de color es el límite de cuán grande la diferencia de color entre la muestra y el estándar es permitida para considerar la muestra como aceptable. Las tolerancias típicamente se establecen por cada componente ΔL^* , Δa^* y Δb^* para identificar qué coordenada, si lo hay, ha excedido el límite. En la Figura 3.34 se puede observar cómo los valores de tolerancia crean una caja alrededor del valor estándar. El color que se ubica dentro de esta caja se considera como aceptable mientras que el color que cae fuera de esta es rechazado. [20]

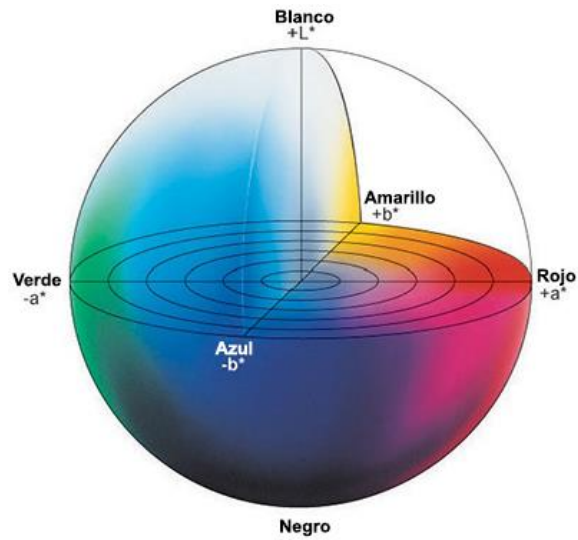


Figura 3.33. Espacio de color CIELAB. Fuente: Konica Minolta [20].

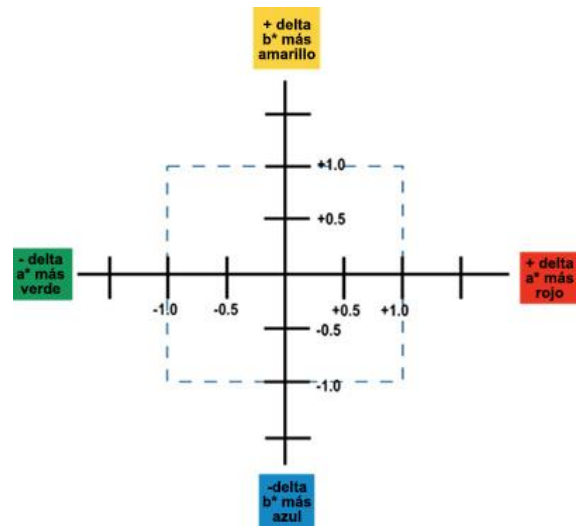


Figura 3.34. Caja de tolerancia de color. Fuente: Konica Minolta [20].

En la Figura 3.35 se observa el equipo utilizado para realizar el ensayo de colorimetría. Se trata del modelo CR-410 Chroma Meter fabricado por la empresa Konica Minolta.



Figura 3.35. Colorímetro modelo CR-410 Chroma Meter.

3.2.9. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 3.36 se representa el equipo utilizado para realizar la microscopía electrónica de barrido. Se trata del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo ULTRA 55 fabricado por la empresa ZEISS. Es un instrumento capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor que el microscopio electrónico de barrido habitual (SEM). [22]



Figura 3.36. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo ULTRA 55.

El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora de manera notable la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (entre 0.02 y 5 kV). Esto favorece a minimizar el efecto de carga en los especímenes no conductores y a evitar daños en las muestras sensibles al haz electrónico. [22]

Otra característica que destacar en este equipo es el uso de detectores dentro de la lente. Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo. [22]

3.2.10. Ensayo de puzolanicidad

Con este ensayo se pretende medir la puzolanicidad de los cementos puzolánicos conforme a la Norma UNE-EN 196-5:2011. La puzolanicidad se determina por comparación de la concentración del ion calcio, expresado como óxido de calcio, que contiene la disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, tras un periodo de tiempo fijo, con la cantidad de ion calcio capaz de saturar una disolución de la misma alcalinidad. [23]

Para realizar este ensayo se han utilizado los 4 tipos de la ceniza volcánica molido durante 60 min. De cada muestra se han extraído 5 g del material.

3.2.10.1. Valoración de la disolución de EDTA

- Se pesan 5 g de carbonato de calcio (m_1) y se coloca en un vaso de 400 mL con 100 mL de agua. Se introducen 10 mL de ácido clorhídrico a ebullición para eliminar el dióxido de carbono disuelto. Se enfría la disolución y se lava el vaso y el vidrio de reloj con agua desionizada y se completa el volumen hasta 1000 mL.
- Se introducen 50 mL de la disolución de calcio en un vaso y se diluye la disolución con el agua. Se ajusta el pH de la disolución.
- El punto final se determina mediante la determinación visual del punto final:

Se añaden aproximadamente 0.1 g del indicador calcón y se agita la disolución. Luego se valora con la disolución de EDTA de 0.03 mol/L. Cuando se produce el cambio de color de rosa al azul, se finaliza la valoración. El volumen V_1 se utiliza para calcular el factor de normalización f_1 mediante la siguiente fórmula:

$$f_1 = \frac{m_1 * 50}{100.09 * 0.03 * V_1} \quad (5)$$

Donde:

f_1 : Factor de la disolución EDTA;

m_1 : Masa de carbonato de calcio (g);

V_1 : Volumen de la disolución de EDTA utilizada en la valoración (mL);

100.09: Masa molecular del carbonato de calcio.

3.2.10.2. Valoración de la disolución de ácido clorhídrico 0.1 mol/L

- Se pesan 5 g de carbonato de sodio, m_2 , se pasan al matraz de Erlenmeyer de 250 mL, y se disuelven en 50 mL a 75 mL de agua. Se añaden cinco gotas del indicador de naranja de metilo y se valora con ácido clorhídrico diluido 0.1 mol/L hasta que se produzca el cambio de color de amarillo a naranja.
- Se calcula el factor, f_2 , de la disolución de ácido clorhídrico mediante la siguiente fórmula:

$$f_2 = \frac{2 * m_2}{105.989} * \frac{1000}{0.1 * V_2} \quad (6)$$

Donde:

f_2 : Factor de la disolución de ácido clorhídrico;

m_2 : Masa de carbonato de sodio (g);

V_2 : Volumen de ácido clorhídrico utilizado en la valoración (mL);

105.989: Masa molecular del carbonato de sodio.

3.2.10.3. Preparación de la muestra

- Se vierten en un recipiente de polietileno 100 mL de agua recién hervida y se pasa al compartimento termostático hasta alcanzar el equilibrio térmico. Se saca el recipiente del compartimento y se pesan 20 g del cemento que se van a ensayar y se pasan al recipiente de polietileno.
- Se agita la mezcla durante unos 20 s para evitar la formación de grumos.
- Se vuelve a colocar el recipiente en el compartimento termostático y se comprueba que la base sobre la que descansa aquél sea horizontal, para conseguir un espesor uniforme de la capa depositada de cemento.
- Transcurrido un período de 8 días o de 15 días, se saca el recipiente del compartimento termostático y se procede al filtrado de la disolución al vacío sobre un embudo Buchner, recogiendo el filtrado en el matraz (Figura 3.37).

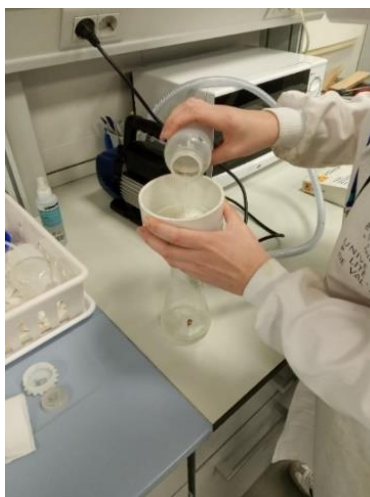


Figura 3.37. Preparación del embudo Buchner y matraz para realizar el filtrado al vacío.

- Se cierra rápidamente el matraz para filtrado a vacío y se deja enfriar el filtrado a la temperatura ambiente (Figura 3.38).



Figura 3.38. Matraz para filtrado al vacío tapado.

3.2.10.4. Determinación de la concentración de iones hidroxilo

- Se homogeneiza el filtrado, se toman 50 mL de la disolución y se pasan a un vaso de 250 mL. Cinco gotas del indicador de naranja de metilo determinan la alcalinidad total de la disolución con ácido clorhídrico diluido de 0.1 mol/L. El cambio de color de amarillo a naranja corresponde al punto final. Se guarda la disolución valorada y se denomina A.



Figura 3.39. Equipos para determinar la alcalinidad total de la disolución.

- Se calcula la concentración en iones hidroxilo $[\text{OH}]^-$, en milimoles por litro, mediante la siguiente fórmula:

$$[\text{OH}]^- = \frac{1000 * 0.1 * V_3 * f_2}{50} \quad (7)$$

Donde:

$[\text{OH}]^-$: Concentración de iones hidroxilo (mmol/L);

V_3 : Volumen de la disolución de ácido clorhídrico 0.1 mol/L utilizado en la valoración (mL);

f_2 : Factor de la disolución de ácido clorhídrico 0.1 mol/L.

3.2.10.5. Determinación de la concentración de óxido de calcio

Usando la disolución valorada, A, remanente después de haber completado la determinación de la concentración de iones hidroxilo, se ajusta el pH. Se valora con la disolución de EDTA 0.03 mol/L, determinando el punto final utilizando el calcón. Este punto se obtiene cuando una gota en exceso cambia el color de la disolución de morado a azul.

Se calcula la concentración en óxido de calcio, $[\text{CaO}]$, en milimoles por litro, mediante la siguiente fórmula:

$$[\text{CaO}] = \frac{1000 * 0.03 * V_4 * f_1}{50} \quad (8)$$

Donde:

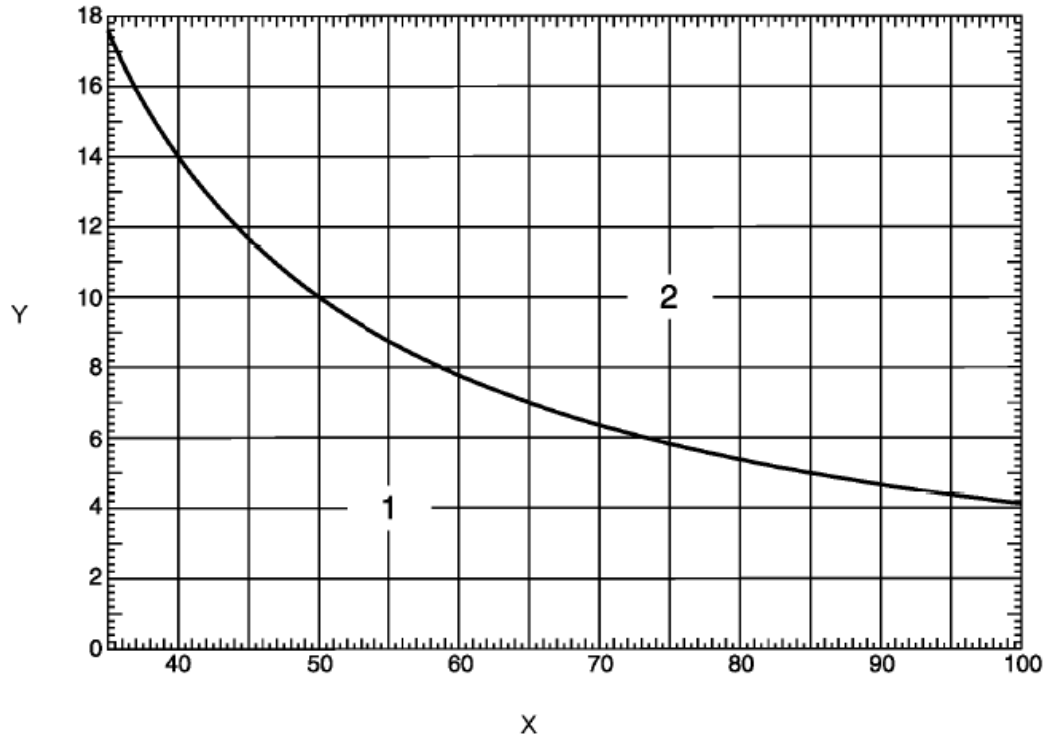
$[\text{CaO}]$: Concentración de óxido de calcio;

V_4 : Volumen de la disolución de EDTA utilizado en la valoración (mL);

f_1 : Factor de la disolución de EDTA.

3.2.10.6. Evaluación de la puzolanicidad

Al calcular todos los datos, cada tipo de ceniza se ubica en el diagrama para evaluación de la puzolanicidad obtenida de la Norma UNE-EN 196-5:2011. [23] El eje X corresponde a concentración de iones hidroxilo mientras el eje Y a la concentración de iones calcio expresados como óxido de calcio, ambos en mmol/L.



Gráfica 3.1. Diagrama para evaluación de la puzolanicidad. Fuente: UNE-EN 196-5:2011. [23]

Los puntos que se ubican en la zona 1, es decir, por debajo de la curva de concentración de saturación, corresponden al material que cumple el ensayo. En cambio, los puntos situados en la zona 2, corresponden al material que no cumple con el ensayo.

3.2.11. Micromolino

Para moler la pasta endurecida con el objetivo de obtener la muestra para el ensayo de difracción de rayos X (DRX) se ha utilizado un micromolino. El proceso de la molienda se ha realizado durante un tiempo de 20 minutos. El equipo usado se denomina ANALYSETTE 3 SPARTAN fabricado por la empresa FRITSCH (Figura 3.40).



Figura 3.40. Micromolino modelo ANALYSETTE 3 SPARTAN.

3.2.12. Fabricación de morteros

Los equipos utilizados para la fabricación de las probetas de mortero se describen en los siguientes apartados.

3.2.12.1. Equipo de proceso de amasado

Para el amasado se ha utilizado la amasadora fabricada por Ibertest que cumple con la Norma UNE-EN 196-1:2018. [24] Este equipo está formado por un recipiente de acero inoxidable, con la capacidad de 5 litros y por una pala de amasado que se fija al bastidor de la amasadora durante el funcionamiento (Figura 3.41).



Figura 3.41. Amasadora durante el proceso de funcionamiento.

3.2.12.2. Moldes

Para la fabricación de las probetas de mortero se han utilizado dos tipos de moldes que cumplen con la Norma UNE-EN 12390-1:2001. [25]

En la Figura 3.42 se observa el molde triple de acero para fabricar probetas de 40x40x160 mm.



Figura 3.42. Moldes de acero para fabricar probetas prismáticas de 40x40x160 mm.

Está constituido por la placa base con tornillo sobre la cual se disponen 2 placas con 4 hendiduras donde se encajan 4 placas que en conjunto forman 3 volúmenes para verter la amasada.

3.2.12.3. Amasado

La fabricación de las probetas depende de un proceso correcto de amasado de la mezcla. Este proceso necesita seguir unos pasos concretos para cada tipo de probetas.

Para las probetas prismáticas con sustitución parcial de cemento por ceniza:

- Se pesan los materiales constituyentes de la amasada; cemento, ceniza, agua y arenas.
- La ceniza se mezcla con cemento para obtener la homogeneidad, lo mismo se realiza con las arenas.
- Se añade el agua al recipiente de acero.
- Se vierte el cemento al recipiente con agua, luego este se coloca en la amasadora.
- Empieza el proceso de amasado a una velocidad lenta (I) durante los 30 s.
- Se vierten las arenas de manera uniforme durante otros 30 s.
- Transcurridos 1 min desde el comienzo del proceso, la mezcla se amasa a una velocidad rápida (II) durante 30 s.
- Se apaga la amasadora (O) y se deja reposar a la mezcla durante 1 min 30 s. Mientras tanto, con precaución de no tocar la pala, se quita el material pegado a las paredes del recipiente para situarlo dentro de la amasada.
- De nuevo se amasa a una velocidad rápida (II) durante 1 min. El tiempo necesario para realizar una amasada transcurre durante 4 min.
- Dependiendo de la mezcla, se mide su trabajabilidad.
- Se rellenan los moldes de acero a la mitad de su altura.
- Se realiza el proceso de compactación en la mesa de golpes con 60 golpes.
- Se vuelven a rellenar los moldes hasta su capacidad máxima.
- Se repite el proceso de compactación con otros 60 golpes.
- La superficie del molde se enrasa con la espátula para que la amasada compactada quede alineada con los bordes del molde.
- Se elimina el exceso del mortero en las caras del molde.
- Se ubica en la cámara húmeda y se le coloca una tapa de vidrio para evitar el ataque de los agentes externos a las probetas.
- Transcurridos 24 h, se realiza el desmoldeo de los moldes y su limpieza. A las probetas obtenidas se le asigna el nombre a cada una con un lápiz de cera y se pesan.
- Finalmente se introducen en los depósitos correspondientes con agua y cal en la cámara húmeda hasta el día en el que se ensayarán a la rotura.

Para las probetas prismáticas con cal hidratada y adición de ceniza:

- Se pesan los materiales constituyentes de la amasada; cal, ceniza, agua y arenas.
- Se vierten todos los sólidos al recipiente, luego este se coloca en la amasadora.
- Empieza el proceso de amasado a una velocidad lenta (I) durante 1 min.
- Se añade el agua al recipiente de acero durante 30 s.
- Transcurridos 1 min 30 s desde el comienzo del proceso, la mezcla se amasa a una velocidad lenta (I) durante 30 s.
- Después la mezcla se amasa a una velocidad rápida (II) durante 30 s.
- Se apaga la amasadora (O) y se deja reposar a la mezcla durante 1 min 30 s. Mientras tanto, con precaución de no tocar la pala, se quita el material pegado a las paredes del recipiente para situarlo dentro de la amasada.
- De nuevo se amasa a una velocidad rápida (II) durante 1 min. El tiempo necesario para realizar una amasada transcurre durante 5 min.
- Para cada relación agua/conglomerante distinta, se mide su trabajabilidad.
- Se rellenan los moldes de acero a la mitad de su altura.
- Se realiza el proceso de compactación en la mesa de golpes con 60 golpes.
- Se vuelven a rellenar los moldes hasta su capacidad máxima.
- Se repite el proceso de compactación con otros 60 golpes.
- La superficie del molde se enrasa con la espátula para que la amasada compactada quede alineada con los bordes del molde.
- Se elimina el exceso del mortero en las caras del molde.

- Después de rellenar los moldes, se envuelven en film plástico para protegerlos contra el goteo y se procede a ubicarlos dentro del baño a vapor a 54°C durante 7 días.
- Al transcurrir 7 días, se realiza el proceso del desmoldeo de las probetas fabricadas. Finalizado el desmoldeo, estas probetas se colocan en los estantes de la cámara húmeda a 23°C y se cubren con film de plástico.
- Pasados 21 días, se realiza el ensayo mecánico a compresión.

En las Tablas 3.2 y 3.3 se representan las dosificaciones de los morteros fabricados. En los morteros de cemento, para la ceniza volcánica N se realizó un estudio con distintos tiempos de molienda de la ceniza (diferentes finuras). Para todas, se llevó a cabo un estudio con sustituciones de CEM I por 15, 25 y 35% de cada una de las cuatro cenizas molidas durante 60 minutos. En los morteros de cal, solamente se usó la ceniza N, y se varió la relación de agua/material cementante entre 0.5 y 0.7.

Nombre	Tipo de cemento	Cemento (g)	Tipo de puzolana	Puzolana (g)	Agua (g)	a/(p+c)	Arena gruesa (g)	Arena media (g)	Arena fina (g)
CONTROL	CEM I 52,5R	450	-	0	225	0.5	820.8	205.2	324
25 - N - 30'	CEM I 52,5R	337.5	N	112.5	225	0.5	820.8	205.2	324
25 - N - 40'	CEM I 52,5R	337.5	N	112.5	225	0.5	820.8	205.2	324
15 - N - 60'	CEM I 52,5R	382.5	N	67.5	225	0.5	820.8	205.2	324
25 - N - 60'	CEM I 52,5R	337.5	N	112.5	225	0.5	820.8	205.2	324
35 - N - 60'	CEM I 52,5R	292.5	N	157.5	225	0.5	820.8	205.2	324
15 - C - 60'	CEM I 52,5R	382.5	C	67.5	225	0.5	820.8	205.2	324
25 - C - 60'	CEM I 52,5R	337.5	C	112.5	225	0.5	820.8	205.2	324
35 - C - 60'	CEM I 52,5R	292.5	C	157.5	225	0.5	820.8	205.2	324
15 - L - 60'	CEM I 52,5R	382.5	L	67.5	225	0.5	820.8	205.2	324
25 - L - 60'	CEM I 52,5R	337.5	L	112.5	225	0.5	820.8	205.2	324
35 - L - 60'	CEM I 52,5R	292.5	L	157.5	225	0.5	820.8	205.2	324
15 - B - 60'	CEM I 52,5R	382.5	B	67.5	225	0.5	820.8	205.2	324
25 - B - 60'	CEM I 52,5R	337.5	B	112.5	225	0.5	820.8	205.2	324
35 - B - 60'	CEM I 52,5R	292.5	B	157.5	225	0.5	820.8	205.2	324

Tabla 3.2. Dosificación de los morteros de probetas prismáticas de 4 tipos de ceniza con distinto tiempo de molienda.

Nombre	Cal (g)	Tipo de puzolana	Puzolana (g)	Agua (g)	a/mc	Arena gruesa (g)	Arena media (g)	Arena fina (g)
0,5 - N - 60'	180	N	360	270	0.5	899	225	356
0,55 - N - 60'	180	N	360	297	0.55	899	225	356
0,6 - N - 60'	180	N	360	324	0.6	899	225	356
0,7 - N - 60'	180	N	360	378	0.7	899	225	356

Tabla 3.3. Dosificaciones de los morteros de probetas prismáticas con cal y con distinta relación a/mc.

Durante la investigación de las cenizas también se han fabricado las pastas necesarias para realizar la microscopía y difracción de rayos X (DRX). Su fabricación ha seguido los siguientes pasos (Figuras 3.43 a 3.45):

- Se añade la cantidad necesaria de la ceniza volante a un frasco de plástico.
- Se añade la cantidad necesaria de cemento.
- Se vierte el agua al recipiente.
- Se agita la mezcla para obtener la homogeneidad.



Figura 3.43. Fabricación de la pasta de cemento.

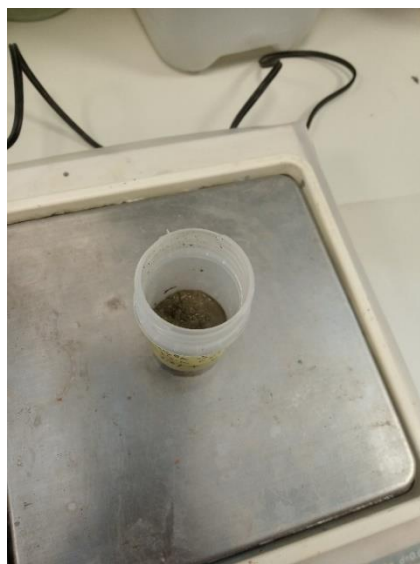


Figura 3.44. Frasco con la pasta de cemento.

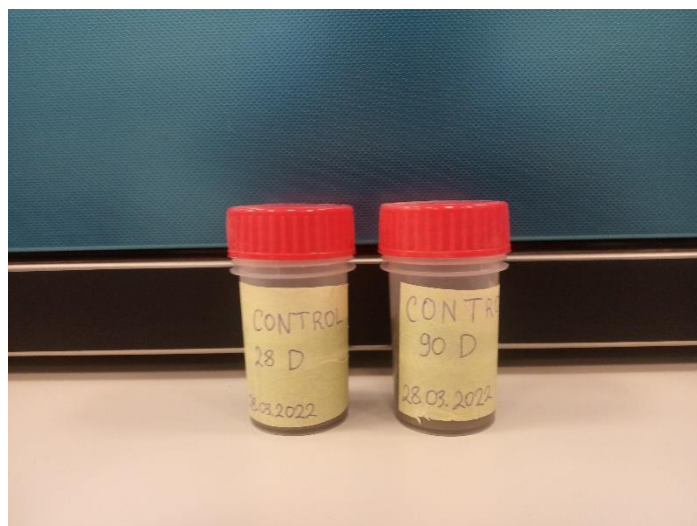


Figura 3.45. Pastas fabricadas para realizar el ensayo a 28 y 90 días.

- Se cierra el frasco con la tapa hermética y se coloca dentro de la cámara húmeda a 21°C.
- Dependiendo del día en el que se desea obtener los resultados (7, 28, 90 y 365), la muestra se extrae del recipiente y se realizan dos operaciones:
 - Una parte de la pasta endurecida se rompe para obtener fragmentos alargados con las caras lisas y planas que se depositan en un tubo Eppendorf que se rellena de acetona. Pasado un tiempo, se sacan los fragmentos y se secan en la estufa a 60°C. Posteriormente se guardan para realizarles el ensayo.
 - Otra parte de la pasta se extrae del frasco y se deposita en un mortero de ágata (Figura 3.46), se le añade acetona y se muele hasta que el tamaño de partícula es menor de 125 micras (Figuras 3.47 y 3.48). La mezcla se filtra (3.49) y el polvo obtenido se seca en estufa a 60°C (Figura 3.50) y se guarda en un tubo Eppendorf para realizarle ensayos de difracción de rayos X.



Figura 3.46. Muestra tamizada y mezclada con acetona dentro del mortero.



Figura 3.47. Tamiz de 125 micras desmontado.



Figura 3.48. Tamiz de 125 micras montado



Figura 3.49. Equipo de succión para filtrado de la muestra (matraz kitasato y filtro de vidrio poroso).



Figura 3.50. Muestra secada en estufa a 60°C.

3.2.12.4. Equipo de compactación

En la Figura 3.51 se representa la compactadora modelo V2010 fabricada por la empresa Ibertest Baustoffprüfsysteme, utilizada para la compactación de las probetas prismáticas:



Figura 3.51. Compactadora modelo V2010.

El molde se rellena a la mitad de su altura, se coloca encima de la mesa rectangular y se fija con los brazos a una tapa de acero de dimensiones del molde. Se realizan 60 golpes, luego el molde se vuelve a rellenar hasta su capacidad máxima y se dan otros 60 golpes. Posteriormente el molde compactado se descoloca del equipo y finalmente se enrasa con una espátula.

Para compactar las probetas cúbicas ha sido necesario utilizar un equipo de vibración. Se trata de la mesa vibrante ToniVIB Modelo 5533 fabricada por la empresa Toni Technik Baustoffprüfsysteme (Figura 3.52).



Figura 3.52. Mesa vibrante ToniVIB Modelo 5533.

3.2.12.5. Curado de las probetas

El curado de las probetas cumple con la Norma UNE-EN 12390-2:2020. [26] El proceso de curado para mortero con sustitución parcial de cemento por ceniza volcánica se realizó dentro de la cámara húmeda a una temperatura de 20°C.

Después de rellenar los moldes, se procede a ubicarlos en los estantes dentro de la cámara húmeda a 20°C (Figura 3.53) y cubrir con las tapas de vidrio, evitando de esta manera el ataque de los agentes externos a las probetas. Al transcurrir 24 horas, se realiza el proceso del desmoldeo de las probetas fabricadas. Finalizado el desmoldeo, estas probetas se sumergen dentro de los depósitos llenos de agua con cal (Figura 3.54) y se depositan nuevamente en la

cámara húmeda a 20°C. Se han fabricado las probetas para romper a 7, 28, 90 y 365 días, que han ocupado en total unos 4 depósitos.



Figura 3.53. Cámara húmeda a 20°C.



Figura 3.54. Recipientes rellenos de agua con cal para curado de las probetas prismáticas a 28 y 90 días.

Para las probetas de mortero con cal, y con distinta relación agua/conglomerante, el curado se realizó primeramente en un baño de vapor a 54°C durante 7 días, estando las probetas protegidas del posible goteo con un film plástico (Figura 3.55), y los 21 días restantes en la cámara húmeda a 23°C de aire saturado (Figura 3.56) para evitar el secado a lo largo del proceso de curado, conforme a la Norma ASTM C593-19. [26] Pasados 21 días, se realiza el ensayo mecánico a compresión.



Figura 3.55. Moldes envueltos en film plástico con las probetas prismáticas con cal dentro del baño de vapor a 54°C.



Figura 3.56. Cámara húmeda a 23°C.

3.2.13. Trabajabilidad

La trabajabilidad de las mezclas de morteros se ha realizado usando una mesa de sacudidas con placa de vidrio de acuerdo con la Norma UNE-EN 1015-3:2000. [28] A continuación, se representan las imágenes (Figuras 3.57 a 3.65). - con distintas trabajabilidades de los morteros realizados:



Figura 3.57. Medición de trabajabilidad de la mezcla con 25% de C. Perspectiva 1.



Figura 3.58. Medición de trabajabilidad de la mezcla con 25% de C. Perspectiva 2.



Figura 3.59. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con $a/c = 0.5$ con ceniza San-Nicolás molida durante 60 minutos.



Figura 3.60. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con $a/c = 0.55$ con ceniza de tipo N. Perspectiva 1.



Figura 3.61. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con $a/c = 0.55$ con ceniza de tipo N. Perspectiva 2.

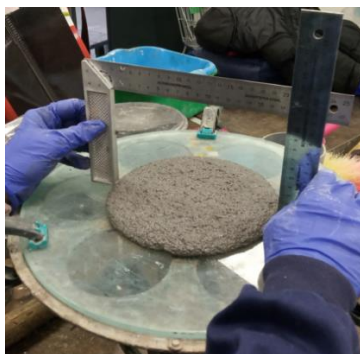


Figura 3.62. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con $a/c = 0.6$ con ceniza de tipo N. Perspectiva 1.



Figura 3.63. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con $a/c = 0.6$ con ceniza de tipo N. Perspectiva 2.

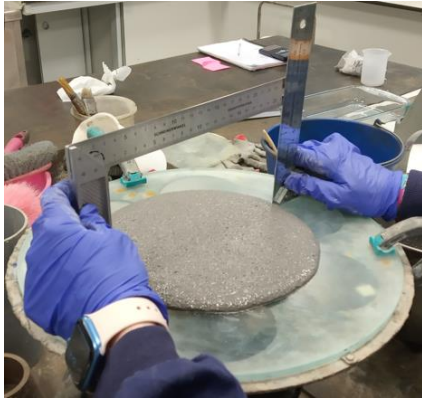


Figura 3.64. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con $a/c = 0.7$ con ceniza de tipo N. Perspectiva 1.

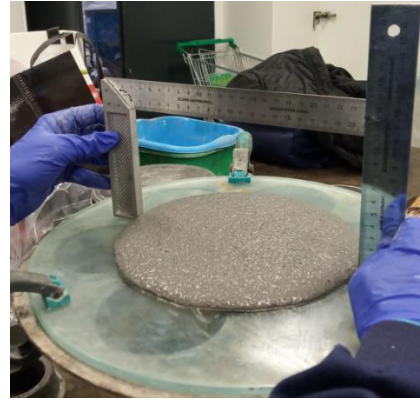


Figura 3.65. Medición de trabajabilidad del mortero de cal con $a/c = 0.7$ con ceniza de tipo N. Perspectiva 2.

3.2.14. Resistencias mecánicas

En las probetas prismáticas se ha medido tanto la resistencia a flexotracción como a compresión.

En la Figura 3.66 se representa la máquina de flexotracción marca ION que cumple con los requisitos de la norma para morteros de 4x4x16 cm siendo las unidades los kilogramos. En la Figura 3.67 se representa la probeta prismática después del ensayo de flexotracción.

Para obtener la resistencia a flexotracción se utilizó el método de carga de los tres puntos. [24]



Figura 3.66. Máquina para realizar el ensayo de flexotracción marca ION.



Figura 3.67. Probeta prismática ensayada a flexotracción.

En la Figura 3.68, se representa la prensa electromecánica MUP-60 fabricada por Ibertest, que mide la resistencia a compresión de las probetas prismáticas. Como se trata de piezas de un tamaño relativamente pequeño, ha sido necesario utilizar el templete para realizar este ensayo.



Figura 3.68. Prensa electromecánica MUP-60.

A partir de los datos obtenidos se ha calculado la media y la desviación estándar.

4. Resultados y discusión

Establecida una base de la teoría y los pasos a proceder, los conocimientos se aplican en la práctica para obtener los resultados de cada ensayo realizado. A continuación, se describen los resultados de dichos ensayos.

En la Tabla 4.1 se representan las letras que han sido asignadas para cada tipo de la ceniza volcánica según su origen:

Nombre	Denominación	Origen
San-Nicolás	N	Próximo a carretera de San-Nicolás
Corazoncillo	C	Camino Corazoncillo
La Laguna	L	El pueblo de La Laguna
Bombilla	B	El pueblo de Bombilla

Tabla 4.1. Denominación y origen de los 4 tipos de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.

4.1. Granulometría por difracción láser (ADL)

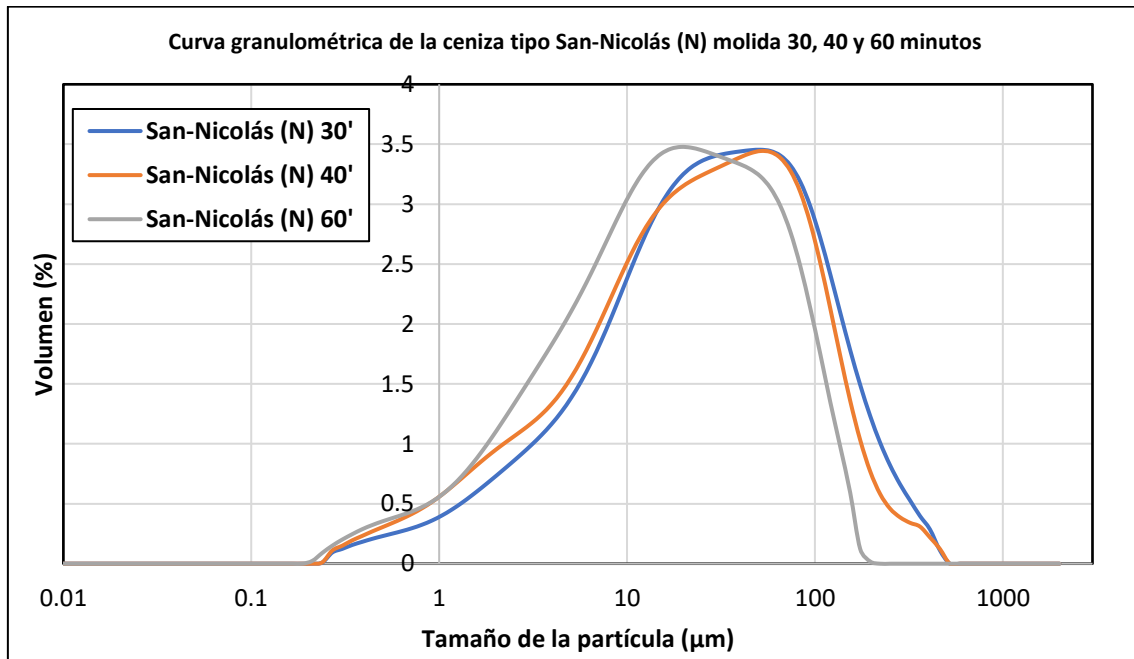
En la Tabla 4.2 se recogen los diámetros medios y otros parámetros del tamaño de partículas de las cenizas que se han utilizado en la producción de las probetas de morteros y de las pastas. Las cenizas originales se han molido previamente: 30, 40 y 60 minutos para N, y 60 minutos para el resto de las cenizas (C, L y B).

t de molienda (min)	d medio (μm)	d(0,9) (μm)	d(0,5) (μm)	d(0,1) (μm)
N-30	56.14	139.58	30.49	3.80
N-40	48.15	117.33	26.07	2.77
N-60	31.60	81.47	18.50	2.47
C-60	33.94	84.91	18.97	2.22
L-60	29.21	72.86	16.70	2.05
B-60	27.61	70.47	16.61	1.91

Tabla 4.2. Tamaños de la partícula de distintas cenizas en función del tiempo de molienda.

Se observa que el tamaño de la partícula disminuye cuando el tiempo de la molienda aumenta para la muestra N. Moliendo las muestras en torno a 60 min, el diámetro medio para los 4 tipos

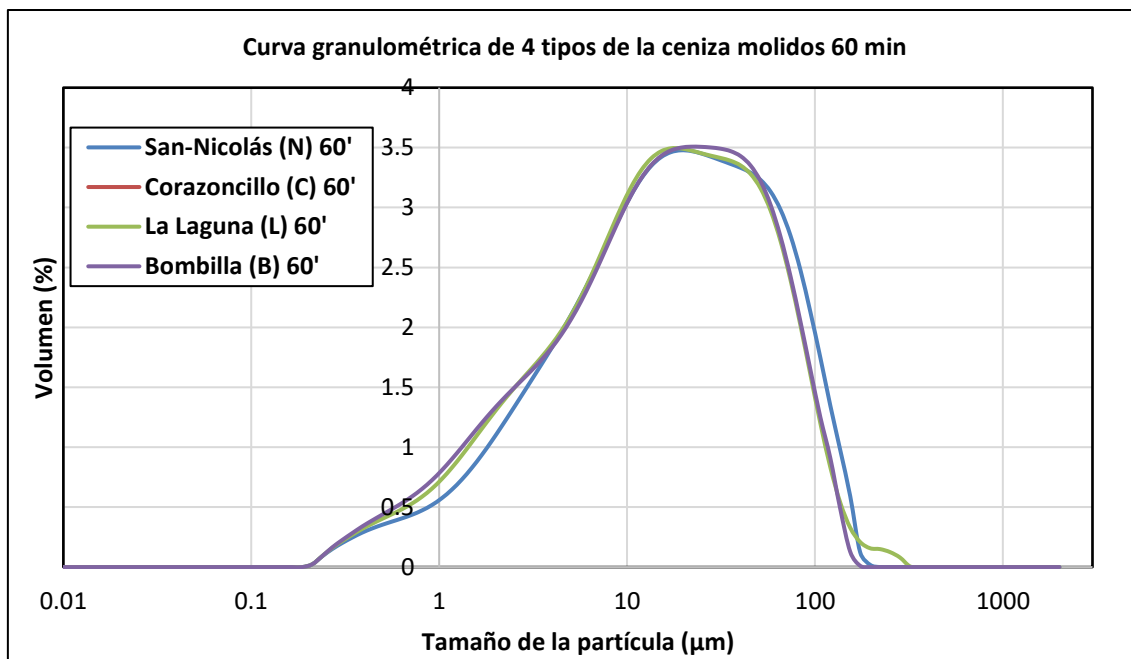
de ceniza es prácticamente muy similar, encontrándose en un intervalo entre 27.6 y 33.9 micras, lo que corresponde a un material adecuado para emplear en la fabricación de hormigones y morteros. En la Gráfica 4.1 se representan las curvas granulométricas de la ceniza tipo San-Nicolás (N) molida durante 30, 40 y 60 min:



Gráfica 4.1. Conjunto de curvas granulométricas de la ceniza tipo San-Nicolás (N) molida durante 30, 40 y 60 min.

Se observa que el aumento en el tiempo de molienda reduce algo el volumen de partículas superiores a las 100 micras y aumenta el volumen de las que están por debajo de 10 micras; todo ello se traduce en una disminución del diámetro medio, así como de los percentiles mostrados en la Tabla 4.2.

En la Gráfica 4.2 se representan las curvas granulométricas de los 4 tipos de la ceniza molida:



Gráfica 4.2. Conjunto de curvas granulométricas de 4 tipos de la ceniza volcánica molida de la isla de La Palma.

Comparando las curvas granulométricas obtenidas, se observa que no demuestran tener mucha diferencia entre ellas en su representación.

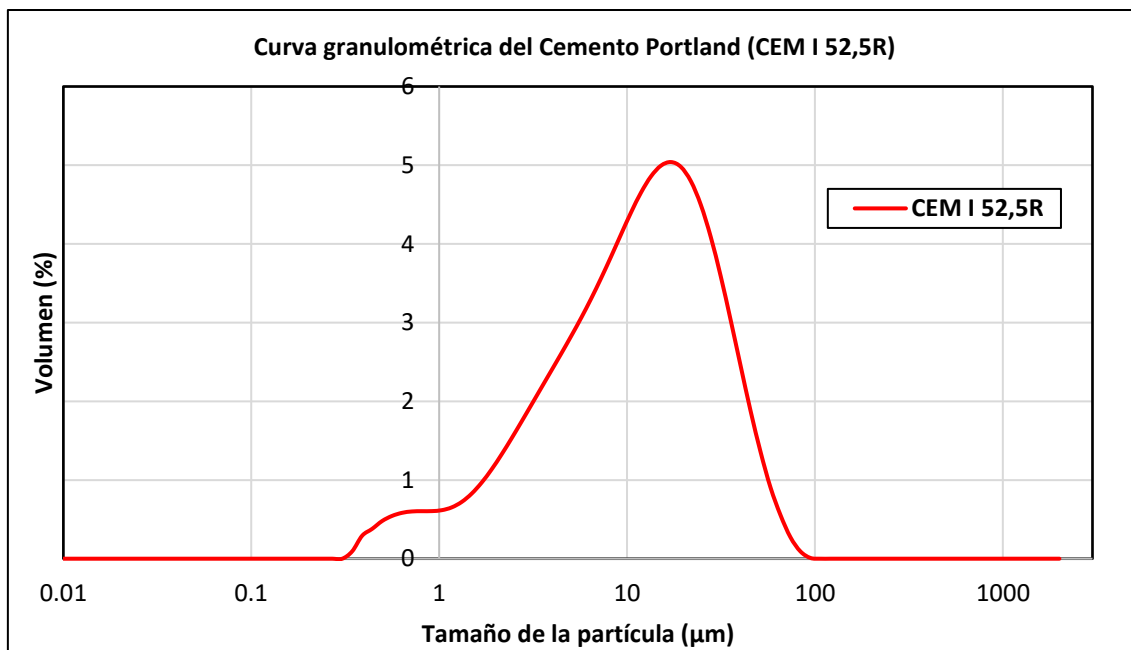
A continuación, también se representan los parámetros de partículas del cemento Portland utilizado para la fabricación de las probetas de mortero (Tabla 4.3).

Nombre	d medio (µm)	d(0,9) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,1) (µm)
CEM I 52,5R	16.50	36.34	12.53	2.34

Tabla 4.3. Parámetros granulométricos del cemento Portland CEM I 52,5R.

Se observa que las partículas del cemento Portland son de menor tamaño en comparación con todas las cenizas molidas incluidas aquellas que han estado sometidas al proceso de molienda durante los 60 min.

En la Gráfica 4.3 se representa la curva granulométrica del cemento utilizado:



Gráfica 4.3. Curva granulométrica del cemento Portland (CEM I 52,5R).

4.2. Finura Blaine

Para determinar la finura de Blaine se han escogido las muestras de 6 tipos de ceniza, 4 han sido de todas las cenizas volcánicas molidas durante 60 min y 2 han sido de la ceniza tipo San-Nicolás molidas durante 30 y 40 min. Los resultados obtenidos después de realizar el ensayo se representan en la Tabla 4.4:

Cenizas volcánicas. Finura Blaine			
Muestra	Densidad	Tiempo (s)	Blaine (cm ² /g)
N-30	2.60	19	1333
		19	
		19	
		19	
N-40	2.61	30	1640
		29	
		29	
		29	
N-60	2.63	77	2653
		77	
		77	
		77	
C-60	2.76	66	2358
		66	
		66	
		66	
L-60	2.60	55	2293
		56	
		57	
		57	
B-60	2.64	55	2249
		56	
		56	
		56	

Tabla 4.4. Resultados del ensayo de la finura Blaine.

Se observa que, el área superficial específica en el caso de los 4 tipos de la ceniza volcánica molida durante 60 min presenta valores máximos. Esto se pone de manifiesto en el ejemplo de la ceniza volcánica de tipo San-Nicolás (N) molida durante 30 min (1333 cm²/g), 40 min (1640 cm²/g) y 60 min (2653 cm²/g). Se determina que, la ceniza molida durante 1 h permite obtener mayor área superficial específica y, por lo tanto, se comprueba la uniformidad del proceso de molienda para este tiempo. Estos valores de finura Blaine son inferiores a los habituales para cenizas volantes de central térmica de carbón [29], pero son bastante parecidos a los que se encuentran para materiales de origen volcánico. [2]

4.3. Cálculo de la densidad real

A continuación, se representan los valores de la densidad real de la ceniza molida durante 30 y 40 min de San-Nicolás (N) obtenidos después de realizar el ensayo (Tabla 4.5):

tiempo de molienda (min)	D _{R,1} (g/cm ³)	D _{R,2} (g/cm ³)	Media (g/cm ³)
N-30	2.59	2.60	2.60
N-40	2.58	2.63	2.61

Tabla 4.5. Densidad real de la ceniza San-Nicolás para tiempo de molienda de 30 y 40 min.

También se proporcionan los resultados de la media de la densidad real de los 4 tipos de ceniza volcánica para un tiempo de molienda de 60 min (Tabla 4.6):

tiempo de molienda (min)	D _{R,1} (g/cm ³)	D _{R,2} (g/cm ³)	Media (g/cm ³)
N-60	2.60	2.67	2.63
C-60	2.75	2.79	2.77
L-60	2.69	2.50	2.60
B-60	2.80	2.49	2.61
			2.65

Tabla 4.6. Densidad real de 4 tipos de ceniza de La Palma para tiempo de molienda de 60 minutos.

La media de la densidad real se establece en 2.65 g/cm³.

El aumento ligero en la densidad con el tiempo de molienda confirma la presencia de poros en el interior de las partículas volcánicas, que al ser molidas quedan en el exterior y que por tanto no contribuyen al volumen de las partículas. Los valores encontrados están dentro de la horquilla para cenizas volcánicas, 2.22-3.04 g/cm³. [2]

4.4. Pérdida al fuego

En la Figura 4.1 se representan las muestras obtenidas después del proceso de calcinación de los 4 tipos de la ceniza volcánica de la isla de La Palma:



Figura 4.1. Muestras de las cenizas obtenidas durante el ensayo de Pérdida al fuego.

El aspecto final de las cenizas calcinadas presenta color anaranjado, lo que indica la presencia de cantidades significativas de hierro.

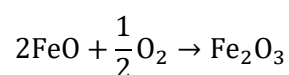
Después de realizar los cálculos, se obtiene la media de los resultados para cada tipo de ceniza volcánica, que se representan en la Tabla 4.7:

Nombre de la ceniza	Nombre de las muestras	Pérdida al fuego (%)
San-Nicolás (N)	N-1 y N-2	-0.35
Corazoncillo (C)	C-1 y C-2	-0.43
La Laguna (L)	L-1 y L-2	-0.33
Bombilla (B)	B-1 y B-2	-0.43

Tabla 4.7. Los resultados del ensayo de Pérdida al fuego.

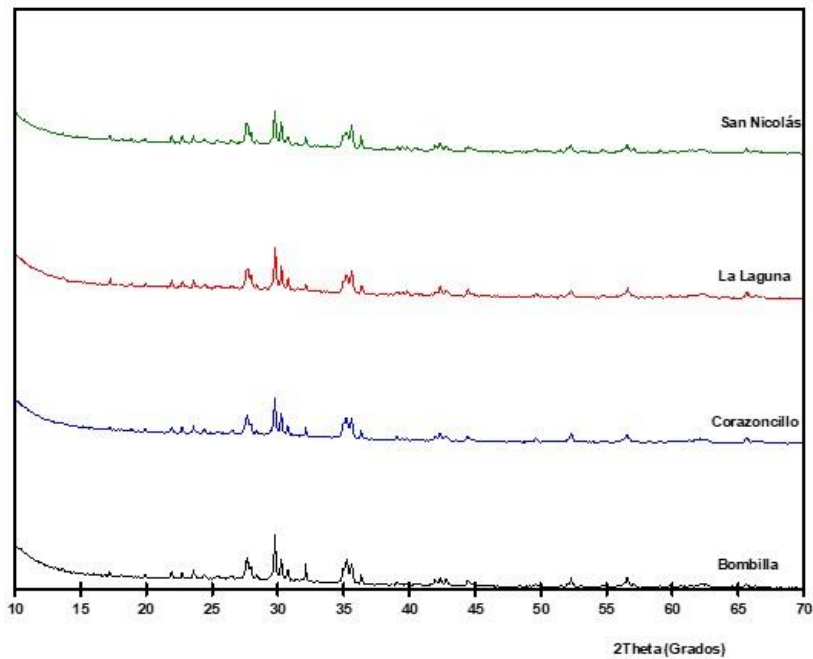
El hecho de que los valores sean negativos supone una ganancia de masa en el proceso de calcinación en la mufla. Valores positivos significarían la presencia de agua combinada químicamente, de carbonatos o de arcillas, o de sustancias volátiles (NaCl, KCl, K₂SO₄, etc.).

La ganancia de peso se interpreta como una oxidación de sustancias, que incrementan el peso total de la muestra por incorporar oxígeno (O). Ese sería el caso de los óxidos de hierro(II), que se oxidan para generar óxido de hierro(III):



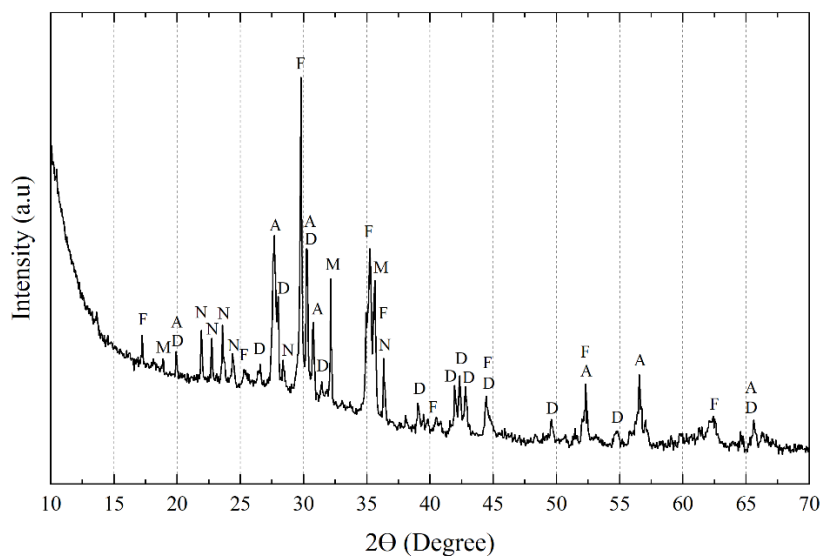
4.5. Difracción de rayos X (DRX) y residuo insoluble

La difracción de rayos X se ha realizado para determinar si las muestras de la puzolana natural eran de carácter cristalino o amorfo. En la Gráfica 4.4 se representan 4 difractogramas, una para cada tipo de ceniza volcánica de la isla de La Palma. Se observa una gran homogeneidad en las muestras, con presencia de los mismos picos de difracción. Además, es de destacar la poca desviación de la línea base, lo que sugiere la presencia de una proporción significativa de materiales cristalinos, lo que dificulta la identificación de fases amorfas.



Gráfica 4.4. Difractogramas de rayos X de los 4 tipos de ceniza volcánica.

En la Gráfica 4.5 se observa el difractograma de la ceniza tipo Bombilla (B) con mayor detalle:



Gráfica 4.5. Difractograma de la ceniza tipo Bombilla (B).

En la Tabla 4.8 se representa la leyenda de la Gráfica 4.5 que relaciona las letras con el nombre de mineral correspondiente:

Nombre de mineral	Fórmula química	Denominación
Diópsido	$(\text{CaMg}(\text{SiO}_3))_2$	D
Anortita sódico-cálcica	$(\text{Ca, Na})(\text{Si, Al})_4\text{O}_8$	N
Maghemita	Fe_2O_3	M
Forsterita	Mg_2SiO_4	F
Augita	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	A

Tabla 4.8. Leyenda del difractograma de la ceniza tipo Bombilla (B).

En la Gráfica 4.5 se observan varios picos, el más importante es el de la Forsterita (F). Además, en la Gráfica 4.4 se observa que, en todos los 4 tipos de ceniza volcánica, el pico de la Forsterita es el más significativo. También se observa Augita (A) y de Diópsido (D), de la clase de silicatos del grupo de los piroxenos, y de Maghemita (M), que es una de las formas minerales del óxido de hierro(III). Aparecen también los picos de la Anortita sódico-cálcica (A) que pertenece al grupo de los feldespatos cálcicos y específicamente se trata de un tipo de plagioclasa. La Anortita es un mineral principalmente asociado con magmas básicos e incluso ultrabásicos, por lo tanto, suele aparecer asociado con minerales del grupo del olivino, como la Forsterita (F) perteneciente a este grupo y los piroxenos, como el Diópsido (D) y la Augita (A). [2], [30]

Se observa la desviación en la línea base del difractograma en el intervalo 2θ entre $15-30^\circ$, lo cual indica la presencia de fase amorfa. Sin embargo, la intensidad de los picos correspondientes a los minerales antes mencionados no permite valorar bien la cantidad de fase amorfa, que es la más interesante desde el punto de vista puzolánico. Es por ello que se requiere de la evaluación del residuo insoluble, puesto que nos puede dar una idea de la proporción de material amorfo (soluble) y cristalino (insoluble).

En la Tabla 4.9 se representan los resultados del residuo soluble e insoluble obtenidos después de realizar el ensayo:

Nombre de la ceniza	Residuo soluble	Residuo insoluble
San-Nicolás (N)	83.00	17.00
Corazoncillo (C)	86.08	13.92
La Laguna (L)	82.07	17.93
Bombilla (B)	78.70	21.30
	82.46	17.54

Tabla 4.9. Residuo soluble y residuo insoluble de las 4 cenizas.

Se observa que los diferentes tipos de ceniza volcánica representan los valores del residuo soluble semejantes, estando entorno al 80%. En lo que respecta al residuo insoluble, la media de los resultados obtenidos es igual a 17.54%.

Ello significa que una gran parte del material no está cristalizado, lo que supone que ese material va a reaccionar bien con la portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.6. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X ha sido necesaria para determinar la composición química en forma de óxidos de los 4 tipos de ceniza de la isla de La Palma. En la Tabla 4.10 se pueden observar estas composiciones:

Ceniza Óxido	San-Nicolás (%)	Corazoncillo (%)	La Laguna (%)	Bombilla (%)
SiO₂	43.28	42.93	43.46	43.52
Al₂O₃	13.67	13.76	13.66	13.69
Fe₂O₃	13.55	13.88	13.39	13.46
CaO	11.38	11.45	11.26	11.27
MgO	8.75	8.90	8.55	8.64
SO₃	0.00	0.00	0.00	0.00
Na₂O	3.57	3.41	3.90	3.65
K₂O	1.36	1.30	1.49	1.36
TiO₂	3.49	3.49	3.44	3.44
P₂O₅	0.78	0.78	0.78	0.78

Tabla 4.10. Composición química de los 4 tipos de las puzolanas naturales de la isla de La Palma.

En la Tabla 4.10 se muestra que en los 4 tipos analizados de la ceniza volcánica el mayor representante es el de óxido de silicio (SiO₂), en todas las muestras supera el umbral del 42%. Este óxido es determinante para clasificar el material analizado como puzolánico. También se aprecia que óxido de aluminio (Al₂O₃) tiene un porcentaje destacable, superando en todas las muestras un valor de 13.6%. Los valores de SiO₂ están en el intervalo de las cenizas volcánicas estudiadas previamente por otros autores (40-70%) aunque están más cerca de los materiales de origen basáltico [2], y los valores de Al₂O₃ están en el intervalo habitual de 10-20%.

A parte de los óxidos comentados, son representativos los compuestos como óxido de hierro(III) (Fe₂O₃) y óxido de calcio (CaO), con porcentaje superior a 13.3% y 11.2% respectivamente. El valor del hierro está dentro del intervalo habitual (1-15%), mientras que el de calcio está un poco por encima de lo habitual (2-10%). [2]

En la Tabla 4.11 se representa la evaluación de la reactividad puzolánica de cada tipo de ceniza para determinar si la presencia de los 3 óxidos ácidos principales es mayor al 70%:

Nombre de la ceniza	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ (%)
San-Nicolás (N)	43.28	13.67	13.55	70.50
Corazoncillo (C)	42.93	13.76	13.88	70.57
La Laguna (L)	43.46	13.66	13.39	70.51
Bombilla (B)	43.52	13.69	13.46	70.67

Tabla 4.11. Evaluación de la reactividad puzolánica de los 4 tipos de la ceniza volcánica de la isla de La Palma.

A la vista de los datos de la Tabla 4.11 se observa que, en todas las muestras la presencia de los 3 óxidos principales (óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro), es superior al 70%, es decir, los valores obtenidos indican que el contenido de óxidos potencialmente reactivos es superior al 70%.

4.7. Colorimetría

Se ha realizado la medida de color de las cenizas volcánicas molidas de la isla de La Palma tomando el cemento como referencia.

Se han realizado 5 cálculos de los datos de medición absoluta (L^* , a^* , b^*) y de los datos de la medición de la diferencia de color (ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^*) para el cemento Portland (CEM I 52,5R), para cada tipo de ceniza y también para las mezclas con sustitución de cemento por 15%, 25% y 35% de la ceniza San-Nicolás (N) y posteriormente se ha obtenido la media de cada dato. A continuación, en la Tabla 4.12, se representa el significado de cada dato:

Datos	Significado
L^*	Luminosidad
a^*	Coordenadas rojo/verde (+a indica rojo, -a indica verde)
b^*	Coordenadas amarillo/azul (+b indica amarillo, -b indica azul)
ΔL^*	Diferencia en luz y oscuridad (+ indica más luminoso, - indica más oscuro)
Δa^*	Diferencia en rojo y verde (+ indica más rojo, - indica más verde)
Δb^*	Diferencia en amarillo y azul (+ indica más amarillo, - indica más azul)
ΔE^*	Diferencia total de color (indica la magnitud de la diferencia total de color)

Tabla 4.12. Descripción de los datos del espacio de color CIELAB.

En la Tabla 4.13 se observa el espacio de color del cemento Portland (CEM I 52,5R):

Datos	Cemento
L^*	58.05
a^*	-0.50
b^*	6.65

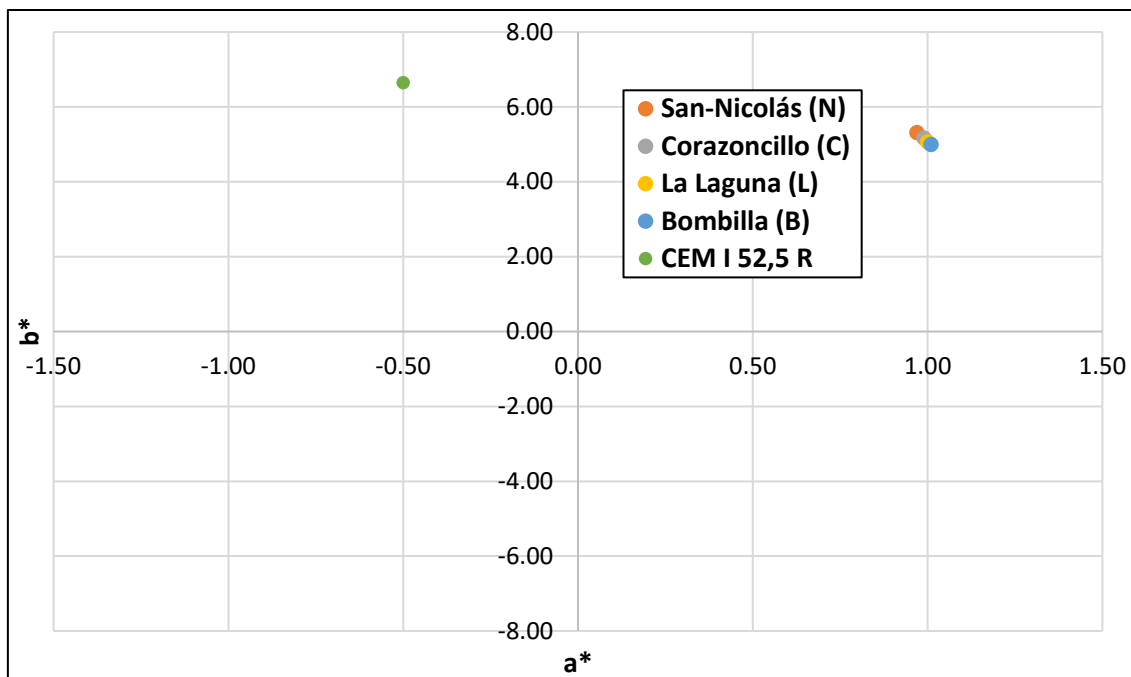
Tabla 4.13. Datos de medición absoluta del cemento.

Todos los valores de la medición de la diferencia de color (los incrementos Δ) se han obtenido tomando como la referencia el cemento (CEM I 52,5R).

Datos	San-Nicolás (N)	Corazoncillo (C)	La Laguna (L)	Bombilla (B)
L^*	47.75	47.02	46.71	46.54
a^*	0.97	0.99	1.00	1.01
b^*	5.32	5.17	5.07	5.00
ΔL^*	-10.32	-11.03	-11.33	-11.51
Δa^*	1.48	1.51	1.52	1.52
Δb^*	-1.33	-1.48	-1.58	-1.65
ΔE^*	10.49	11.24	11.55	11.73

Tabla 4.14. Media de los datos de medición absoluta y de la medición de la diferencia de color de 4 tipos de ceniza volcánica de la isla de La Palma.

En la Gráfica 4.6 se representa el espacio de color de los 4 tipos de la ceniza molida en comparación con el cemento:



Gráfica 4.6. Situación del cemento y de los 4 tipos de la ceniza volcánica dentro del espacio de color.

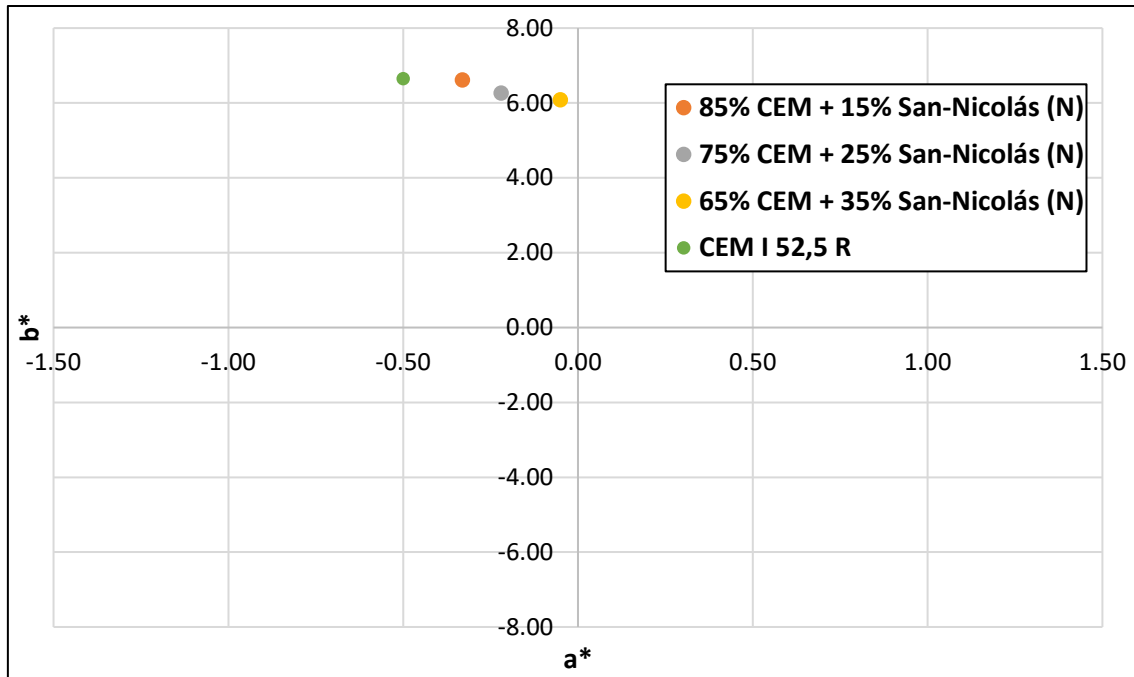
Según la Gráfica 4.6, se observa que el color del CEM I 52,5R se sitúa en el cuadrante superior izquierdo, en la zona de más verde ($-b^*$) y más amarillo ($+a^*$), siendo su luminosidad de valor positivo ($L^*=58.05$). En cuanto a la ceniza volcánica molida, los 4 tipos de esta se sitúan en el cuadrante superior derecho, en la zona de más rojo ($+b^*$) y más amarillo ($+a^*$). Los valores de sus luminosidades son superiores a 0 ($L^*= 47.75, 47.02, 46.71$ y 46.54), aunque algo inferiores a la luminosidad del cemento.

En la Tabla 4.15 se representa el espacio de color con los datos de la medición de la diferencia de color para las 3 mezclas distintas, que contienen cemento y la ceniza volcánica tipo San-Nicolás (N):

Datos	85% Cemento + 15% San-Nicolás (N)	75% Cemento + 25% San-Nicolás (N)	65% Cemento + 35% San-Nicolás (N)
L^*	57.07	56.11	55.68
a^*	-0.33	-0.22	-0.05
b^*	6.62	6.27	6.09
ΔL^*	-0.99	-1.94	-2.37
Δa^*	0.18	0.29	0.47
Δb^*	-0.03	-0.38	-0.56
ΔE^*	1.00	2.00	2.48

Tabla 4.15. Media de los datos de medición absoluta y de la medición de la diferencia de color de las mezclas con sustitución de cemento por 15%, 25% y 35% de ceniza San-Nicolás (N).

En la Gráfica 4.7 se representa el espacio de color de las 3 mezclas con sustitución de cemento por la ceniza de San-Nicolás (N) en comparación con el cemento Portland:



Gráfica 4.7. Situación del cemento y de las 3 mezclas con sustitución del cemento por ceniza volcánica en 15%, 25% y 35% dentro del espacio de color.

Según la Gráfica 4.7, se observa que el color del cemento CEM I 52,5R se sitúa en el cuadrante superior izquierdo, en la zona de más verde ($-b^*$) y más amarillo ($+a^*$), siendo su luminosidad de valor positivo ($L^*=58.05$). En cuanto a las mezclas, estas se sitúan en el mismo cuadrante que el cemento. Los valores de sus luminosidades son superiores a 0 ($L^*= 57.07, 56.11$ y 55.68). Son algo inferiores a la luminosidad del cemento. Se observa que, cuanto más cantidad de la ceniza se añade, más se aleja el color de la mezcla de color del cemento. Pero vemos que los cambios no son muy significativos, por lo que puede considerarse que no afectarán mucho al color final del hormigón que contiene ceniza.

4.8. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se ha realizado la microscopía electrónica de barrido tanto para las cenizas volcánicas de la isla de La Palma sin moler y molidas como para las pastas de control y con sustitución de cemento por la puzolana natural.

4.8.1. Micrografías de la ceniza volcánica

A continuación, se muestran las micrografías de las cenizas de los 4 tipos en su estado original después de pasar por un tamiz de 250 micras.

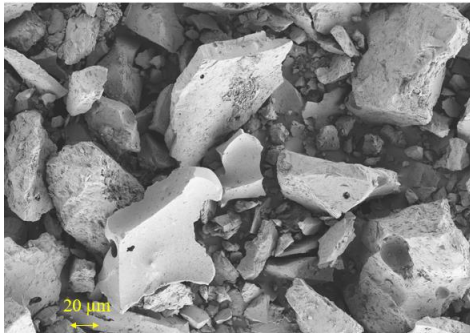


Figura 4.2. Magnificación en aumento x250 de la ceniza San-Nicolás sin moler.

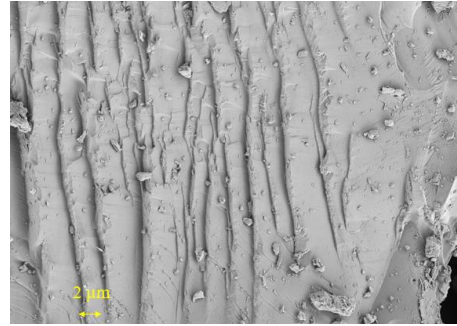


Figura 4.3. Magnificación en aumento x2000 de la ceniza San-Nicolás sin moler.

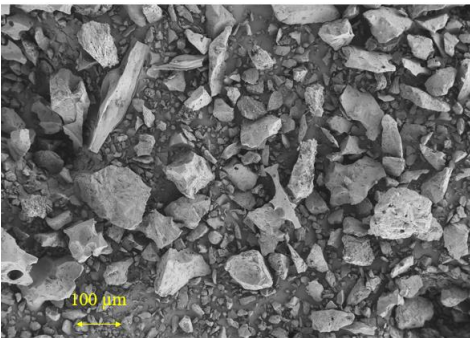


Figura 4.4. Magnificación en aumento x100 de la ceniza La Laguna sin moler.

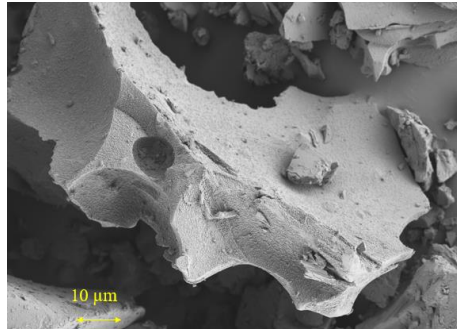


Figura 4.5. Magnificación en aumento x1000 de la ceniza La Laguna sin moler.

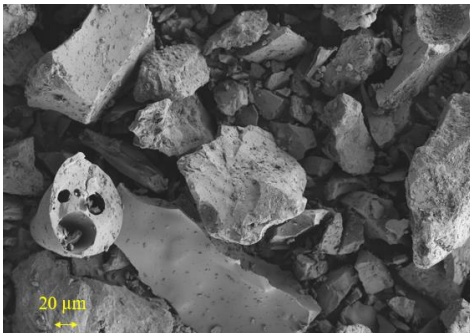


Figura 4.6. Magnificación en aumento x250 de la ceniza Corazoncillo sin moler.

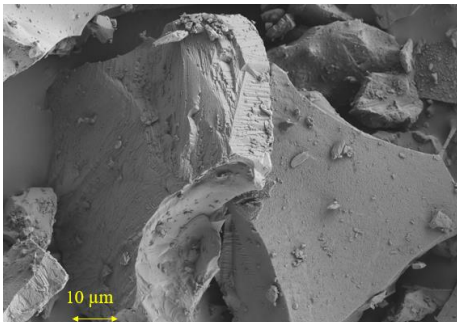


Figura 4.7. Magnificación en aumento x1000 de la ceniza Corazoncillo sin moler.

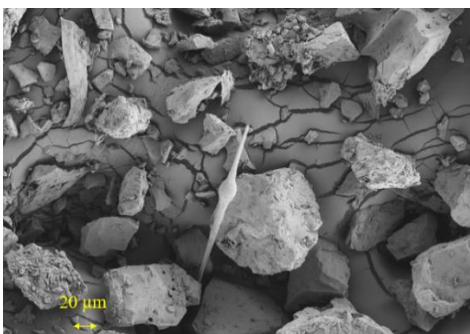


Figura 4.8. Magnificación en aumento x250 de la ceniza Bombilla sin moler.

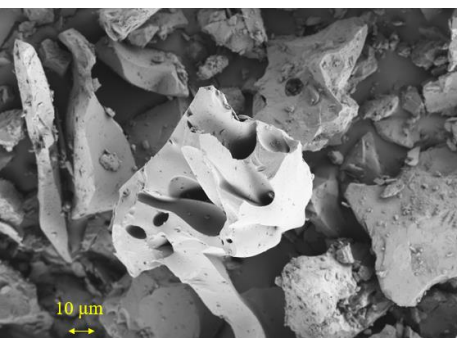


Figura 4.9. Magnificación en aumento x500 de la ceniza Bombilla sin moler.

Las imágenes se han tomado de distintos aumentos denominados magnificaciones para observar los distintos tipos de partículas que se tienen. En las micrografías de los menores aumentos (Figuras 4.2, 4.4, 4.6 y 4.8) se observa la diversidad de tamaños de las partículas a la

vez que se observan partículas de distintas tipologías y rugosidades. En general se trata de partículas angulosas, algunas de ellas también tienen tipología más alargada. En algunas de las partículas se observan huecos o canales de aire que es normal en este tipo de partículas volcánicas debido a que en su proyección van acompañadas de expulsión de gases que generan orificios en las mismas por estar en estado fundido (micrografías 4.3, 4.4, 4.7 y 4.8). En las micrografías de las Figuras 4.3 y 4.9 a mayores aumentos, se observa que, al aumentar la magnificación, las partículas no son totalmente lisas, sino presentan, en el caso de la micrografía de la Figura 4.9, cierta microporosidad y en el caso de la micrografía de la Figura 4.3, unos pliegues a lo largo de toda la muestra.

Desde el punto de vista de microscopía electrónica no se ha observado ninguna diferencia entre las 4 muestras tamizadas sin moler, por lo que sobre las muestras molidas únicamente se han tomado fotos de microscopía para la muestra de San-Nicolás (N) molida durante 60 min. A continuación, se representan las micrografías de esta ceniza (Figuras 4.10 y 4.11):

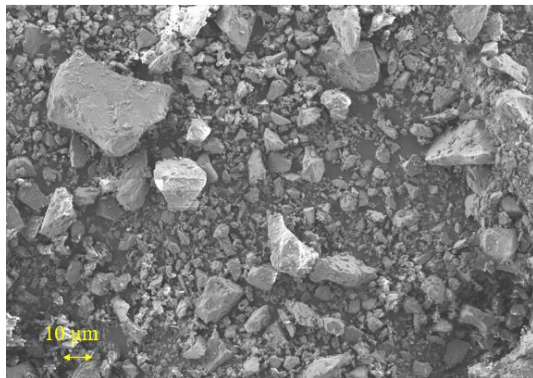


Figura 4.10. Magnificación en aumento x500 de la ceniza San-Nicolás molida durante 60 minutos.

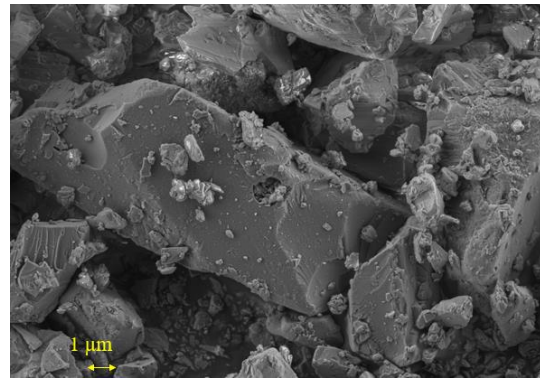


Figura 4.11. Magnificación en aumento x5000 de la ceniza San-Nicolás molida durante 60 minutos.

La ceniza, al ser molida durante 60 min, disminuye claramente su tamaño, por ejemplo, la micrografía de la Figura 4.10. está tomada a los mismos aumentos que la micrografía de la Figura 4.9 y claramente se ve que el tamaño de las partículas es muy inferior en el caso de la ceniza molida. Esto se corrobora en la micrografía de la Figura 4.11 tomada a 5000 aumentos y se observa una partícula central de aproximadamente 15 micras y partículas alrededor de un diámetro todavía menor.

Queda por tanto demostrado que la operación de molienda ha sido efectiva, corroborando los datos obtenidos en el apartado de estudio granulométrico.

4.8.2. Micrografías de las pastas

También se realizaron ensayos de microscopía electrónica sobre las pastas para las edades de curado de 28 y 90 días. Únicamente se realizaron para la pasta control (un 100% del cemento) y para la pasta con la sustitución de cemento por ceniza molida de San-Nicolás (N) (un 25% de la ceniza). Como ha ocurrido a lo largo de los ensayos microestructurales se decidió continuar los mismos solamente sobre esta tipología de ceniza.

En las siguientes imágenes aparecen las micrografías tomadas a las pastas de la edad del curado de 28 días. En las Figuras 4.12 y 4.13 se han representado las siglas de los productos de reacción típicos de la hidratación del cemento Portland. La letra E simboliza la presencia de los cristales en forma de agujas típicos de la etringita; los geles CSH tienen carácter amorfo y la portlandita (P) derivada de la hidratación del C_2S y C_3S .

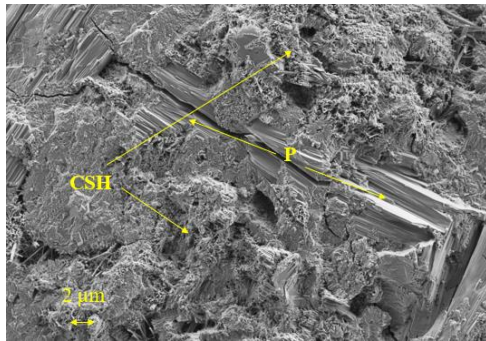


Figura 4.12. Magnificación en aumento x2000 de la pasta de control a 28 días de curado. Portlandita y gel CSH.

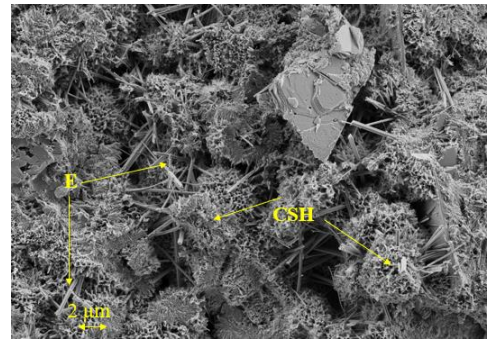


Figura 4.13. Magnificación en aumento x3000 de la pasta de control a 28 días de curado. Etringita y gel CSH.

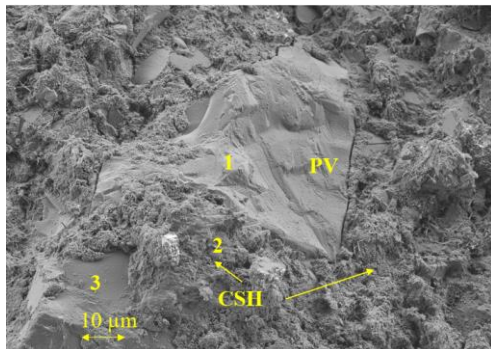


Figura 4.14. Magnificación en aumento x1000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás (25%) a 28 días de curado. Puntos 1, 2 y 3.

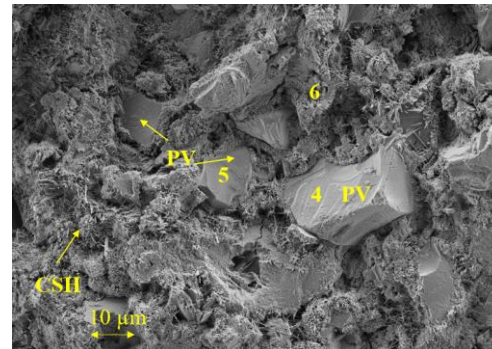


Figura 4.15. Magnificación en aumento x1000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás (25%) a 28 días de curado. Puntos 4, 5 y 6.

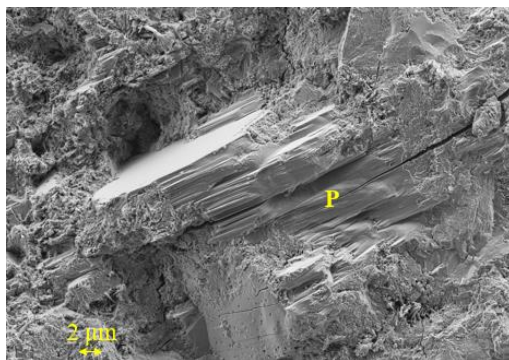


Figura 4.16. Magnificación en aumento x2000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado. Portlandita.

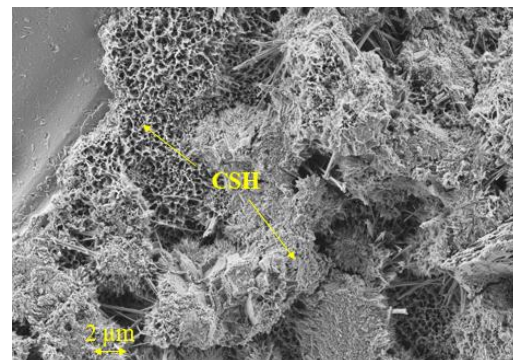


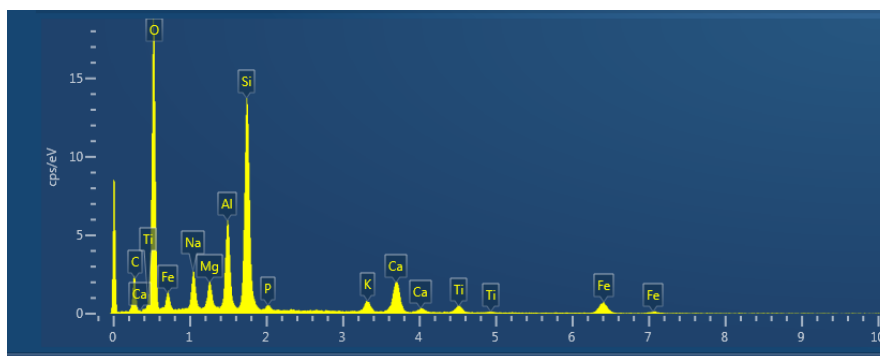
Figura 4.17. Magnificación en aumento x2000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado. Gel CSH.

Las pastas control (Figuras 4.12 y 4.13) muestran todos los productos típicos de reacciones anteriormente citadas y las muestras se ven compactas y sin mucha porosidad. En el caso de la pasta con un 25% de ceniza volcánica se observan muchas partículas de ceniza sin reaccionar o parcialmente reaccionadas (símbolo PV en Figuras 4.14 y 4.15). También se observa la presencia de portlandita y de los geles CSH. En cuanto a la compactidad de la muestra, esta se ve más porosa que en el caso del control, lo cual puede indicar que es una pasta menos desarrollada que en el caso de tener únicamente el cemento. Se ha corroborado que las partículas grandes y lisas son cenizas mediante el análisis por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) de zonas escogidas para conocer su composición.

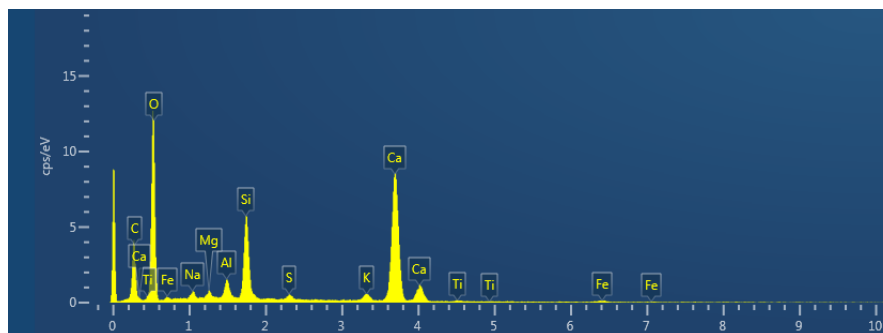
Los puntos señalados como 1, 3, 4 y 5 muestran la composición de la ceniza con predominio del óxido de silicio, apareciendo los picos del aluminio, calcio y magnesio en menor intensidad. Sin embargo, cuando se realiza el análisis de los geles CSH la cantidad de calcio aumenta significativamente corroborando que se trata de un producto de reacción y no de la ceniza sin reaccionar.

En la Figura 4.16 se muestra la presencia de portlandita en la matriz, lo que significa que no se ha consumido completamente este producto de reacción del cemento Portland: probablemente, a pesar del elevado porcentaje de sustitución (25%) no se ha producido un consumo completo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por medio de la reacción puzolánica. En la Figura 4.17 se muestra la formación de gel CSH cercano a una partícula de ceniza volcánica, lo que muestra la formación de geles cementantes en la interfase de la ceniza con los productos de reacción del cemento.

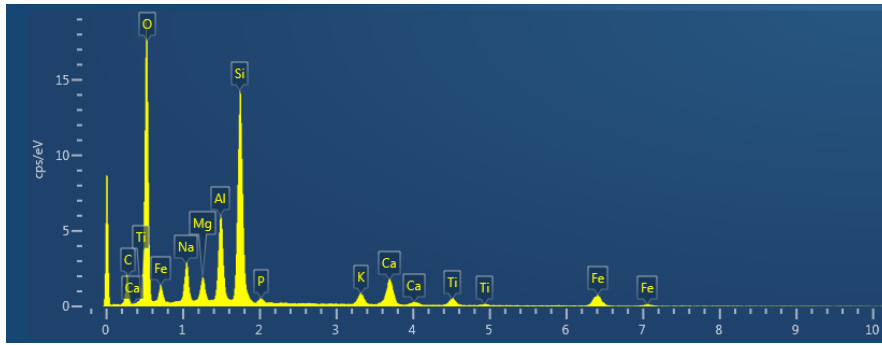
En las siguientes imágenes se muestran los espectros de los puntos señalados en las micrografías de las pastas con ceniza de tipo San-Nicolás (N) observadas en las Figuras 4.14 y 4.15 (Gráficas 4.8 a 4.13).



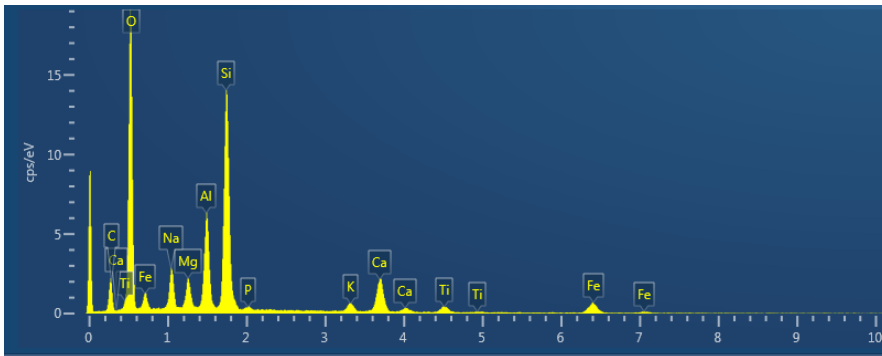
Gráfica 4.8. Espectro EDS del punto 1 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.



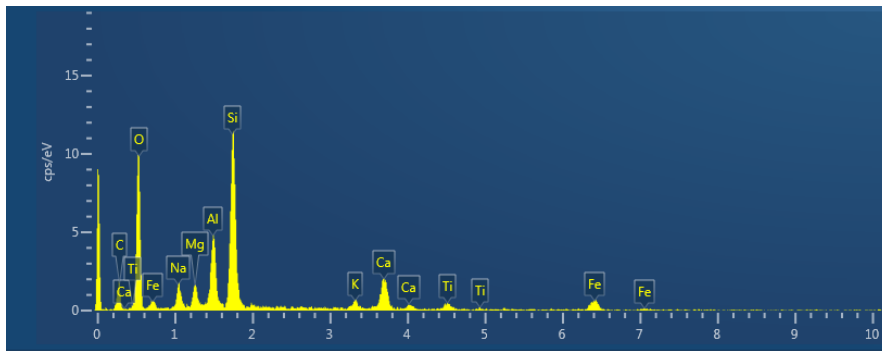
Gráfica 4.9. Espectro EDS del punto 2 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.



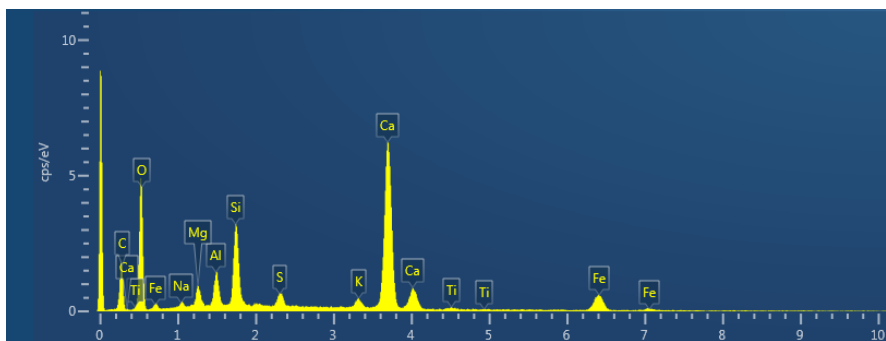
Gráfica 4.10. Espectro EDS del punto 3 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.



Gráfica 4.11. Espectro EDS del punto 4 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.



Gráfica 4.12. Espectro EDS del punto 5 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.



Gráfica 4.13. Espectro EDS del punto 6 seleccionado en la pasta de cemento y ceniza San-Nicolás a 28 días de curado.

Finalmente, en las Figuras 4.18 y 4.19 que se observan a continuación, se muestran las micrografías de las pastas curadas a 90 días a temperatura ambiente para el cemento Portland. En las Figuras 4.20 a 4.23 se muestran las micrografías para la pasta con 25% de ceniza volcánica.

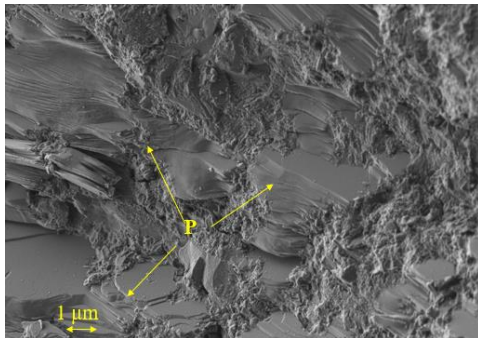


Figura 4.18. Magnificación en aumento x6000 de la pasta de control a 90 días de curado. Portlandita.

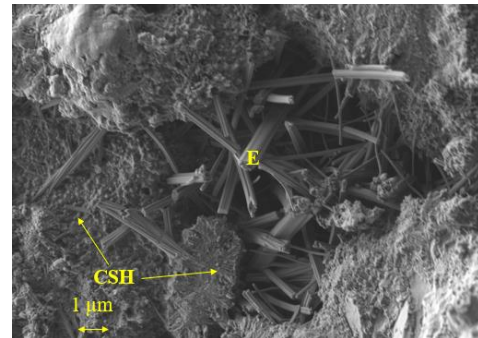


Figura 4.19. Magnificación en aumento x6000 de la pasta de control a 90 días de curado. Etringita y gel CSH.

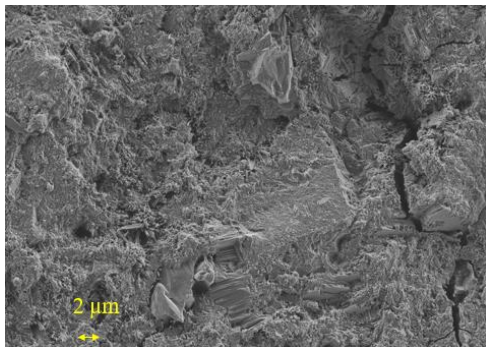


Figura 4.20. Magnificación en aumento x2000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado.

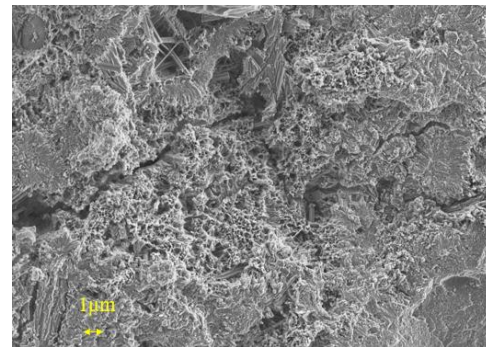


Figura 4.21. Magnificación en aumento x4000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado.

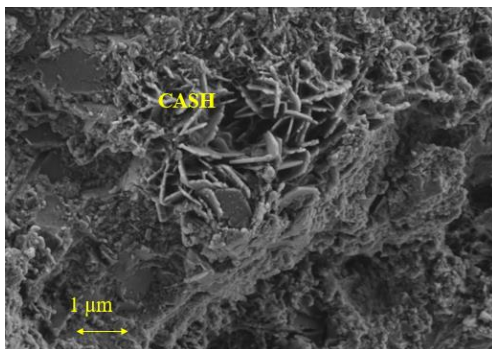


Figura 4.22. Magnificación en aumento x11500 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado. Gel CASH.

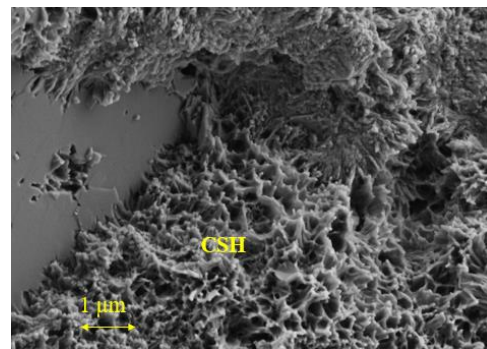


Figura 4.23. Magnificación en aumento x12000 de la pasta con cemento y ceniza San-Nicolás a 90 días de curado. Gel CSH.

Como se observa en las micrografías de las Figuras 4.18 y 4.19, en el caso de las pastas control no hay diferencias entre los productos observados en esta misma pasta a los 28 días de curado. En cambio, en el caso de la pasta con la ceniza volcánica sí que se observan grandes diferencias. La pasta no presenta tanta porosidad y se observa que está mucho más desarrollada. Ya no son apreciables las partículas sin reaccionar que se observaban a los 28 días de curado. Como se observa en las micrografías de las Figuras 4.20 y 4.21, las muestras son parecidas a lo que se observa en una pasta control sin presencia de partículas no reaccionadas. Las Figuras 4.22 y 4.23 se han tomado a grandes aumentos. En el caso de la micrografía de la Figura 4.22 se observan

unos pequeños cristales en forma de plaquitas aglomeradas que corresponden a un producto de hidratación denominado gelenita hidratada. Este producto es un silicoaluminato cálcico hidratado. En la micrografía de la Figura 4.23 se observa a grandes aumentos el CSH, producto de carácter amorfo, cercano a una partícula de ceniza volcánica, que probablemente proviene de la reacción puzolánica.

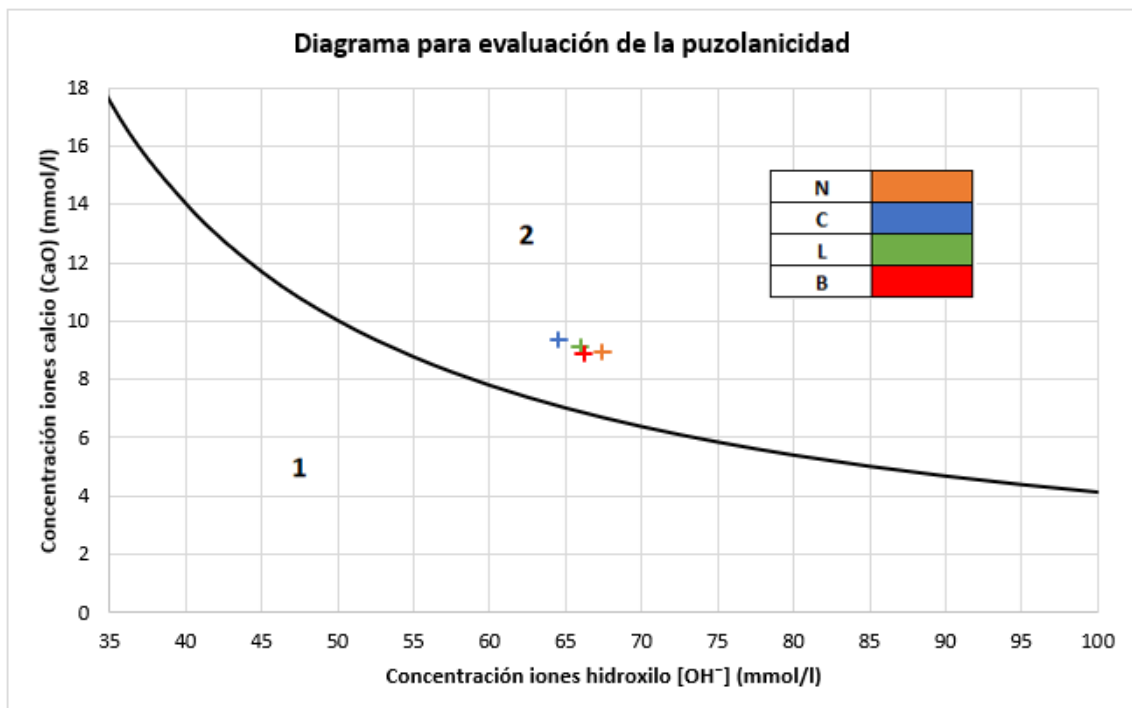
4.9. Ensayo de puzolanicidad

La puzolanicidad de la ceniza volcánica se determina por comparación del ion calcio y de iones hidroxilo, que contiene la disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, tras un periodo de tiempo fijo, con la cantidad de ion calcio capaz de saturar una disolución de la misma alcalinidad. La puzolana se considera que cumple con el ensayo, si la concentración de ion calcio en la disolución es menor que la concentración de saturación.

Conforme a la Norma UNE-EN 196-5:2011 [23], se ha comprobado experimentalmente que, una mezcla de 20 g de cemento y 100 mL de agua a 40°C, alcanza el equilibrio al transcurrir entre 8 y 15 días. Cuando la muestra cumple a los 8 días no es preciso repetir el mismo ensayo a los 15 días.

En el caso de la puzolana investigada, se han preparado 4 muestras de 20 g de cada tipo de cemento con 25% de ceniza (5 g) con 100 mL de agua a 40°C para los 8 y para los 15 días. Las valoraciones se han realizado por duplicado y se ha calculado la media de los valores obtenidos.

En la Gráfica 4.14 se observan las concentraciones de iones hidroxilo y de ion calcio (expresado como CaO) de la disolución preparada con cada tipo de ceniza para un periodo de 8 días. Se representan mediante un punto.



Gráfica 4.14. Diagrama para evaluación de la puzolanicidad de cada cemento con ceniza volcánica al 25% para 8 días.

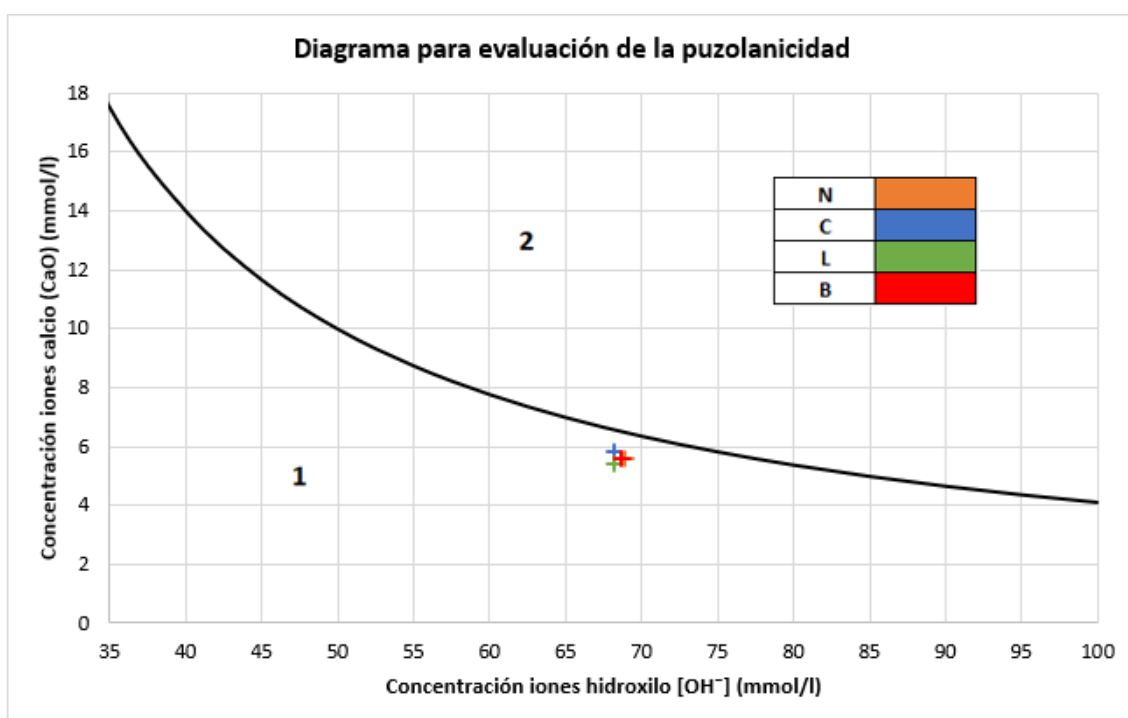
De acuerdo con la Norma UNE-EN 196-5:2011 [23], en la Tabla 4.16 se registran todos los resultados individuales del ensayo realizado.

Tipo de puzolana	Eje X	Eje Y	Resultado
	[OH ⁻]	(CaO)	
San-Nicolás (N)	67.41	8.93	NEGATIVO
Corazoncillo (C)	64.52	9.37	NEGATIVO
Laguna (L)	65.96	9.12	NEGATIVO
Bombilla (B)	66.17	8.87	NEGATIVO

Tabla 4.16. Resultados de evaluación de la puzolanidad para 8 días.

Se observa, que, al realizar el ensayo a los 8 días, todos los puntos se sitúan por encima de la curva de concentración de saturación y por tanto no pasan. El resultado en este caso es negativo, y la disolución aparece sobresaturada.

De esta manera ha sido necesario repetir el ensayo a 15 días. En la Gráfica 4.15 se observan las concentraciones de iones hidroxilo y de CaO de la disolución preparada con cada tipo de cemento con ceniza para un periodo de 15 días.



Gráfica 4.15. Diagrama para evaluación de la puzolanidad de cada cemento con ceniza volcánica al 25% para 15 días.

De acuerdo con la Norma UNE-EN 196-5:2011 [23], en la Tabla 4.17 se registran todos los resultados individuales del ensayo realizado.

Tipo de puzolana	Eje X	Eje Y	Resultado
	[OH ⁻]	(CaO)	
San-Nicolás (N)	68.9	5.6	POSITIVO
Corazoncillo (C)	68.2	5.8	POSITIVO
Laguna (L)	68.2	5.4	POSITIVO
Bombilla (B)	68.7	5.6	POSITIVO

Tabla 4.17. Resultados de evaluación de la puzolanidad para 15 días.

Se observa, que, al realizar el ensayo a los 15 días, todos los puntos se sitúan por debajo de la curva de concentración de saturación y por tanto pasan. El resultado en este caso es positivo.

4.10. Morteros: trabajabilidad y resistencia mecánica

4.10.1. Trabajabilidad

Durante la fabricación de las probetas de mortero, se han medido los valores de la trabajabilidad de cada mezcla. En las Tablas 4.18 y 4.19 se resumen los valores de ésta para las mezclas control (solo cemento) y con cemento más ceniza, así como para las mezclas de cal hidratada y ceniza de San-Nicolás (N):

Mortero	Trabajabilidad (mm)	
CONTROL	175	179
25%-N-30 minutos	162	165
25%-N-40 minutos	159	160
15%-N-60 minutos	173	172
25%-N-60 minutos	166	167
35% -N-60 minutos	170	171
15%-C-60 minutos	160	155
25%-C-60 minutos	156	157
35%-C-60 minutos	160	163
15%-L-60 minutos	158	158
25%-L-60 minutos	161	164
35%-L-60 minutos	158	160
15%-B-60 minutos	160	160
25%-B-60 minutos	158	160
35%-B-60 minutos	161	158

Tabla 4.18. Trabajabilidades de las mezclas de morteros control y de morteros con adiciones de 4 tipos de ceniza volcánica de la isla de La Palma.

Las trabajabilidades de las mezclas con distinta sustitución del cemento por ceniza volcánica de la isla de La Palma tienen valores muy semejantes, en el intervalo de 155-173 mm. Esto es inferior a los valores de la trabajabilidad medida de las mezclas control, cuyos valores son 175 y 179 mm. Ello significa que la morfología de las partículas de ceniza volcánica, así como su rugosidad y su porosidad accesible hacen que se perjudique la trabajabilidad de las mezclas. Por ello, en el caso de que se requiera una elevada trabajabilidad o bien que se diseñe una mezcla con una menor relación agua/conglomerante, es posible que se requiera de una cierta cantidad de aditivo plastificante.

Nombre de la probeta	Trabajabilidad (mm)	
0.5-N-60 minutos	131	134
0.55-N-60 minutos	154	157
0.6-N-60 minutos	175	175
0.7-N-60 minutos	212	210

Tabla 4.19. Trabajabilidades de las mezclas de morteros de cal hidratada y la ceniza volcánica tipo San-Nicolás (N), con distintas relaciones agua/conglomerante.

Para las probetas con cal y ceniza, se observa que su trabajabilidad aumenta cuando la relación agua/conglomerante aumenta también. Tal y como se manifiesta en la Tabla 4.19, por ejemplo, para $a/c=0.5$ la trabajabilidad es de 131 y 134 mm, y para $a/c=0.7$ la trabajabilidad es de 212 y 210.

4.10.2. Resistencias mecánicas a compresión y flexotracción de morteros de cemento Portland con ceniza volcánica

Durante la realización de la investigación se han fabricado distintas probetas de mortero:

- Las probetas prismáticas de control, con 100% en cantidad de cemento.
- Las probetas prismáticas con sustitución parcial de cemento por 4 tipos de ceniza volcánica de la isla de La Palma en 15%, 25% y 35% de porcentaje de sustitución.
- Las probetas prismáticas de cal y con ceniza tipo San-Nicolás (N) en proporción en peso 1:2.

En las siguientes imágenes (Figura 4.24 a 4.31) se representan las probetas prismáticas fabricadas, desmoldeadas y ensayadas a flexotracción y compresión para distintas edades de curado:

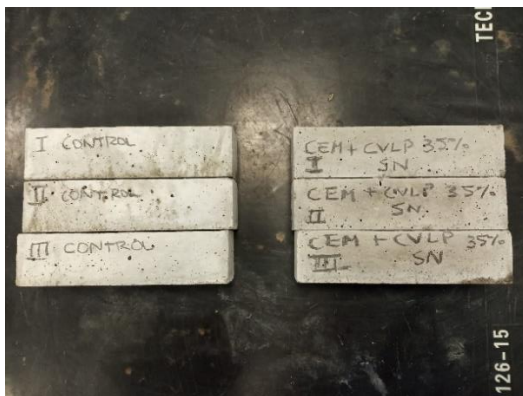


Figura 4.24. Probetas prismáticas desmoldeadas de Control y de sustitución de 35% de cemento por ceniza San-Nicolás para edad de curado a 7 días.



Figura 4.25. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción de Control y de sustitución de 35% de cemento por ceniza San-Nicolás para edad de curado a 7 días.

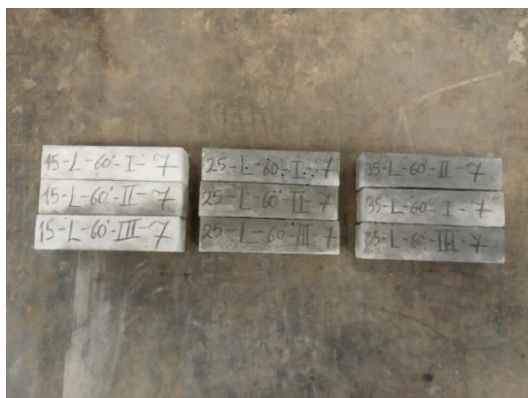


Figura 4.26. Probetas prismáticas desmoldeadas de 15%, 25% y 35% de La Laguna para edad de curado a 7 días.

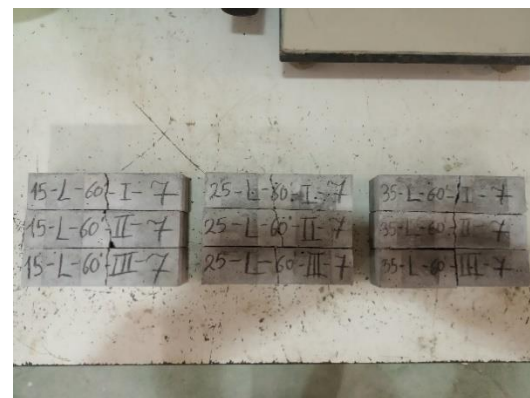


Figura 4.27. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción y compresión de 15%, 25% y 35% de La Laguna para edad de curado a 7 días.

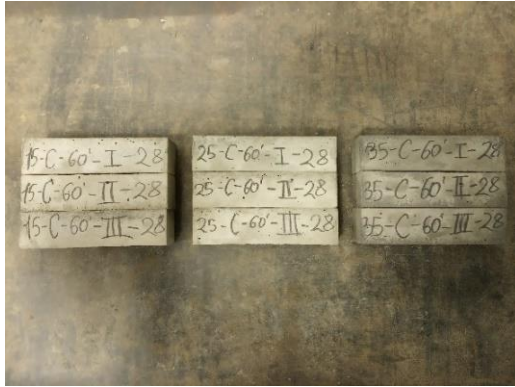


Figura 4.28. Probetas prismáticas desmoldeadas de 15%, 25% y 35% de Corazoncillo para edad de curado a 28 días.



Figura 4.29. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción y compresión de 15%, 25% y 35% de Corazoncillo para edad de curado a 28 días.

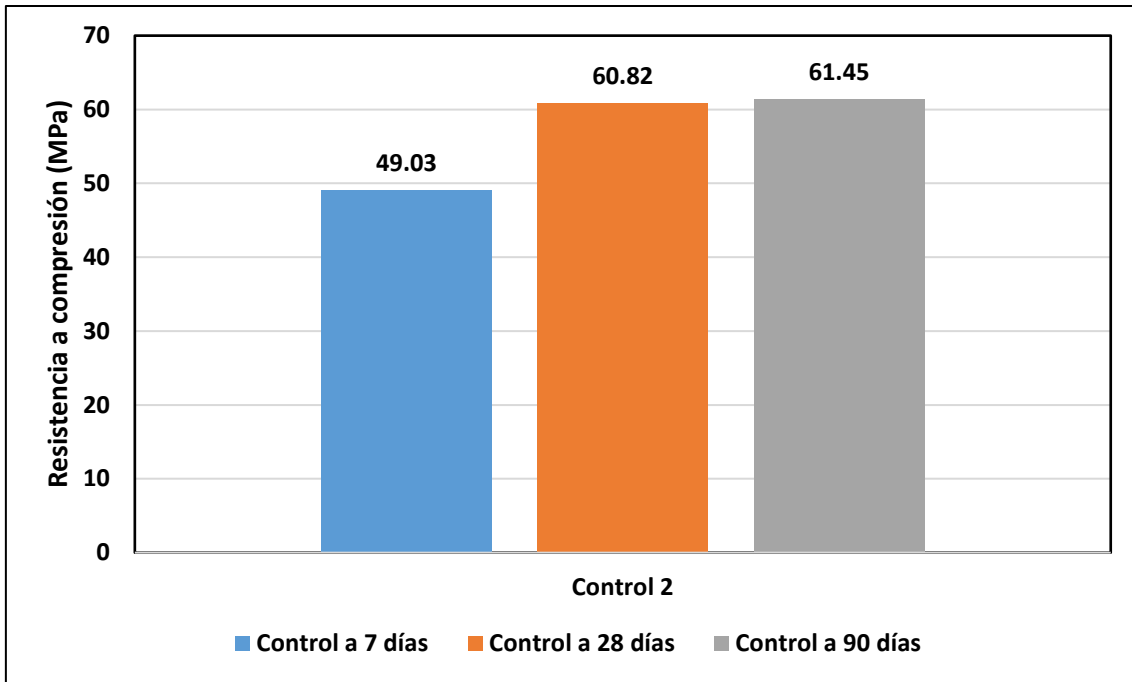


Figura 4.30. Probetas prismáticas desmoldeadas de 15%, 25% y 35% de Bombilla para edad de curado a 28 días.



Figura 4.31. Probetas prismáticas ensayadas a flexotracción de 15%, 25% y 35% de Bombilla para edad de curado a 28 días.

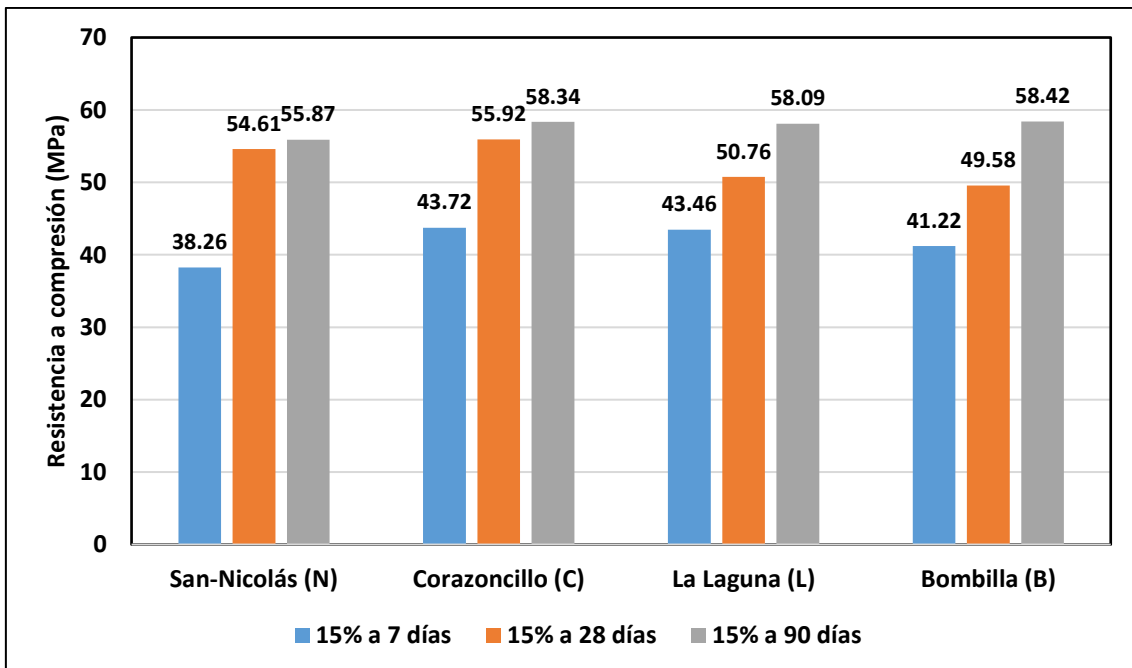
A continuación (Gráfica 4.16), se representan los valores de la resistencia a compresión (7, 28 y 90 días de curado) de las probetas prismáticas de control, obtenidos después de someterlas a rotura por flexotracción.



Gráfica 4.16. Resistencias a compresión de las probetas control a 7, 28 y 90 días.

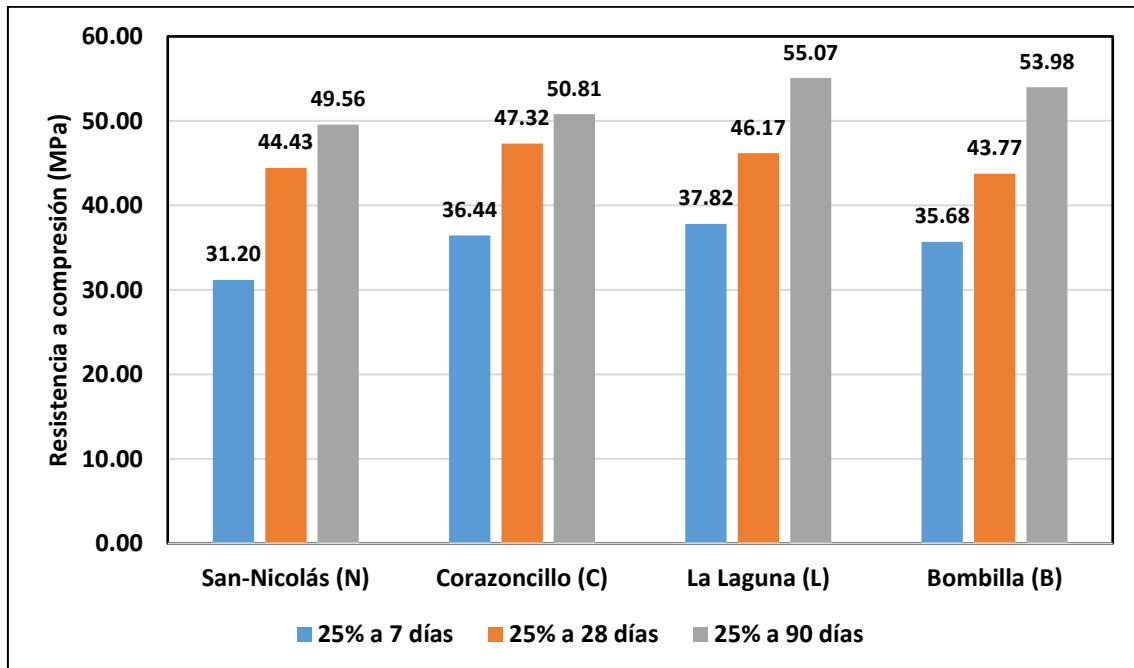
Se observa que, las probetas prismáticas incrementan la resistencia a compresión cuando aumenta el tiempo de curado (49.03 MPa a 7 días y 61.45 MPa a 90 días).

En la Gráfica 4.17 se observan los valores de la resistencia a compresión de las probetas prismáticas con sustitución del cemento en 15% de la puzolana natural para 4 tipos de ceniza volcánica:

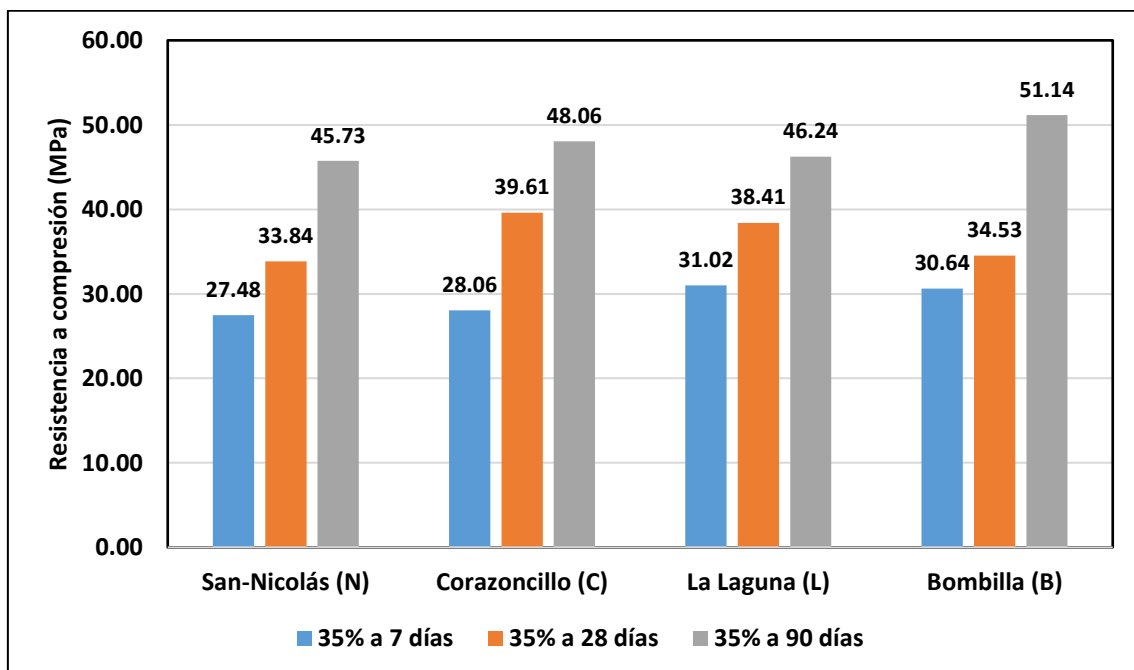


Gráfica 4.17. Resistencias a compresión de las probetas con sustitución parcial del cemento en 15% por la puzolana natural a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.

En las Gráficas 4.18 y 4.19 se representan los valores de la resistencia a compresión de las probetas prismáticas con sustitución del cemento en 25% y 35% respectivamente de la puzolana natural para 4 tipos de ceniza volcánica:



Gráfica 4.18. Resistencias a compresión de las probetas con sustitución parcial del cemento en 25% por puzolana natural a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.



Gráfica 4.19. Resistencias a compresión de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 35% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.

En base a los datos de las gráficas anteriores, se resumen los valores de las resistencias a compresión en las Tablas 4.20, 4.21 y 4.22. Entre paréntesis se indica el porcentaje respecto al control a la misma edad de curado. Además, entre los corchetes se representa la desviación estándar. Se observa que, la resistencia a compresión es máxima en todas las probetas

fabricadas a la edad de 90 días de curado, independientemente de su tipo. Otra observación es, como se observa en las Gráficas 4.17, 4.18 y 4.19, cuanto mayor sea el porcentaje en adición de la puzolana en la mezcla, menor es la resistencia a compresión obtenida a diferentes edades de curado, en comparación con las probetas de control.

Tipo del material	15% a 7 días (MPa)	15% a 28 días (MPa)	15% a 90 días (MPa)
Control 2	49.03 [1.28]	60.82 [1.12]	61.45 [0.80]
San-Nicolás (N)	38.26 (78.0) [1.34]	54.61 (89.8) [1.48]	55.87 (90.9) [1.54]
Corazoncillo (C)	43.72 (89.2) [0.87]	55.92 (91.9) [1.54]	58.34 (94.9) [1.43]
La Laguna (L)	43.46 (88.6) [2.13]	50.76 (83.5) [0.68]	58.09 (94.5) [1.54]
Bombilla (B)	41.22 (84.1) [1.25]	49.68 (81.7) [1.17]	58.42 (95.1) [0.59]

Tabla 4.20. Comparación de resistencias a compresión de 15% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.

Tipo del material	25% a 7 días (MPa)	25% a 28 días (MPa)	25% a 90 días (MPa)
Control 2	49.03 [1.28]	60.82 [1.12]	61.45 [0.80]
San-Nicolás (N)	31.20 (63.6) [0.61]	44.43 (73.1) [2.22]	49.56 (80.7) [1.19]
Corazoncillo (C)	36.44 (74.3) [1.38]	47.32 (77.8) [1.56]	50.81 (82.7) [1.94]
La Laguna (L)	37.82 (77.1) [1.39]	46.17 (75.9) [1.12]	55.07 (89.6) [0.42]
Bombilla (B)	35.68 (72.8) [0.52]	43.77 (72.0) [1.56]	53.98 (87.8) [0.76]

Tabla 4.21. Comparación de resistencias a compresión de 25% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.

En las mezclas del 15%, se puede observar que a 7 días la resistencia alcanzada está, en promedio, en el 85% con respecto al control, mientras que para 28 y 90 días está en el 86.7% y en el 93.9% respectivamente. A destacar el dato de 90 días, puesto que supone solamente un descenso del 6.1% con respecto al control, a pesar de la reducción del 15% en CEM I. Para el 25%, a 7 días se observa un gran descenso de la resistencia relativa, que en promedio está en 72%; sin embargo, a 28 días y 90 días los valores porcentuales de resistencia están en 74.7 y en 85.2% respectivamente. Estos valores están cercanos a los exigidos por la normativa para la validación de cenizas volantes de central térmica de carbón (UNE EN 450-1:2013, valores de índice de actividad resistente 75% a 28 días y 85% a 90 días). Ello significa que se trata de materiales puzolánicos de suficiente reactividad para poder fabricar cementos con estos materiales. Para los sistemas con 35%, a los 7 días el valor medio en porcentaje es de 59.8%, es decir prácticamente un 40% menos que el control: este bajo valor indica que la puzolana no es muy reactiva durante los primeros 7 días de curado; lo mismo ocurre a los 28, el porcentaje promedio respecto al control es de solamente 60.2%. Sin embargo, a 90 días, el valor asciende a 77.8%, lo que representa una importante reactividad puzolánica entre 28 y 90 días de curado.

Tipo del material	35% a 7 días (MPa)	35% a 28 días (MPa)	35% a 90 días (MPa)
Control 2	49.03 [1.28]	60.82 [1.12]	61.45 [0.80]
San-Nicolás (N)	27.48 (56.0) [0.46]	33.84 (55.6) [0.87]	45.73 (74.4) [1.11]
Corazoncillo (C)	28.06 (57.2) [1.36]	39.61 (65.1) [0.60]	48.06 (78.2) [2.66]
La Laguna (L)	31.02 (63.5) [0.90]	38.41 (63.2) [0.50]	46.24 (75.2) [1.47]
Bombilla (B)	30.64 (62.5) [0.37]	34.53 (56.8) [0.38]	51.14 (83.2) [0.76]

Tabla 4.22. Comparación de resistencias a compresión de 35% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.

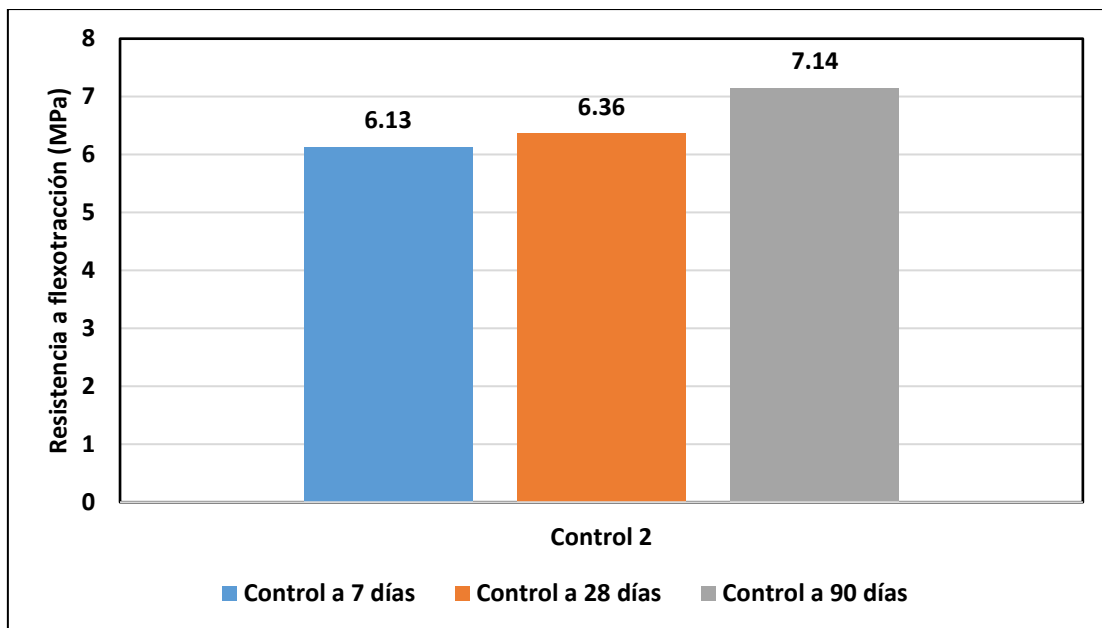
A continuación (Tabla 4.23), se representan los valores de resistencia a compresión obtenidos del ensayo sobre las probetas con sustitución del cemento por la ceniza volcánica de tipo San-Nicolás (N) molida durante 30 y 40 min, comparada con la de 60 min:

Tipo del material	25% a 7 días (MPa)	25% a 28 días (MPa)	25% a 90 días (MPa)
San-Nicolás (N) 30'	30.64 [0.98]	41.68 [1.08]	46.60 [0.82]
San-Nicolás (N) 40'	31.77 [0.79]	41.06 [0.86]	48.57 [0.45]
San-Nicolás (N) 60'	31.20 [0.61]	44.43 [2.22]	49.56 [1.19]

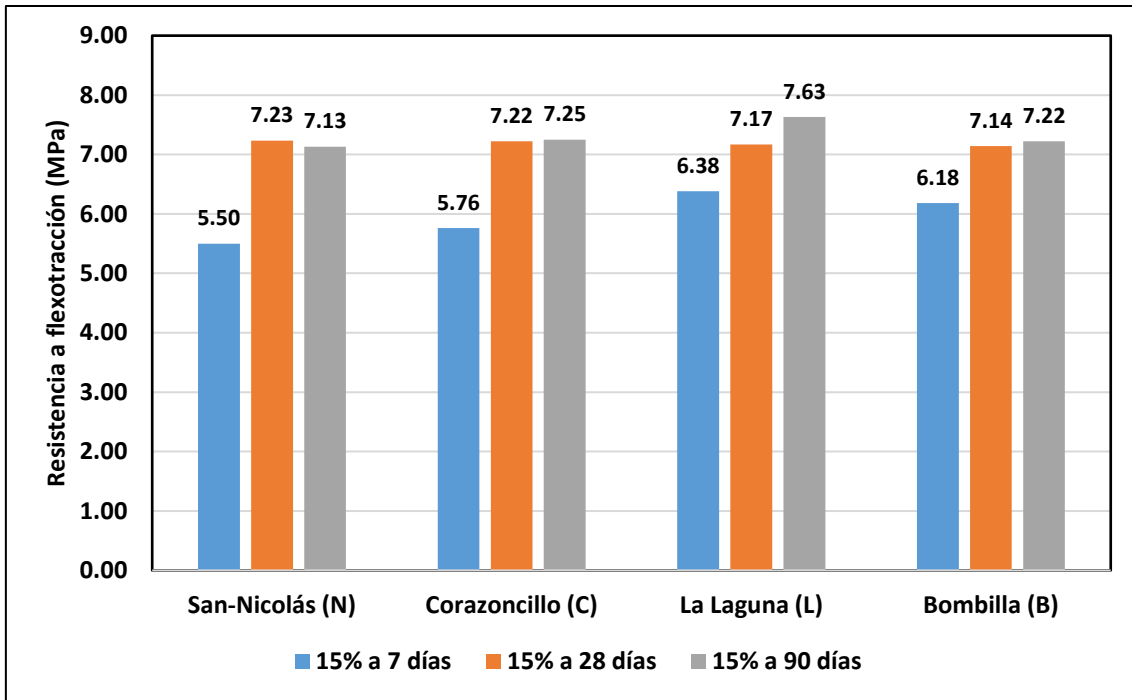
Tabla 4.23. Resistencias a compresión obtenidas para las mezclas con ceniza de tipo San-Nicolás (N) molida durante 30, 40 y 60 min.

Parece claro, que la molienda de la ceniza volcánica a 60 min es la más adecuada a la vista de los datos para 25% de sustitución, aunque no hay mucha diferencia con respecto a la misma ceniza molida durante 40 min.

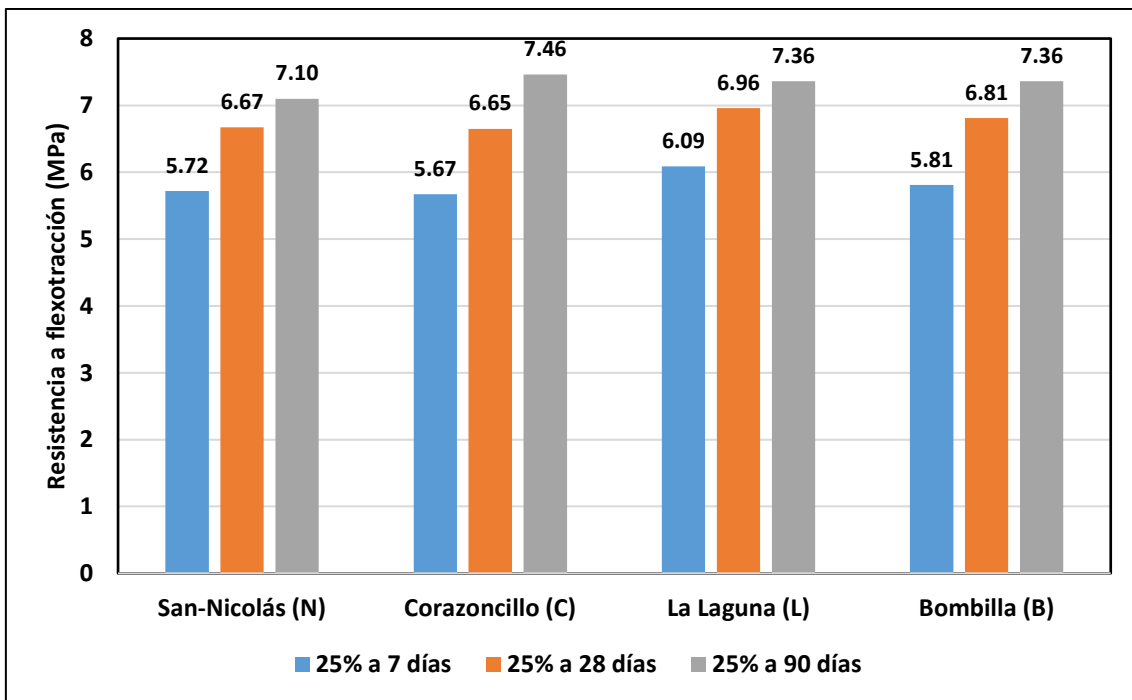
A continuación, se representan los resultados obtenidos después de realizar los ensayos a flexotracción de las probetas prismáticas:



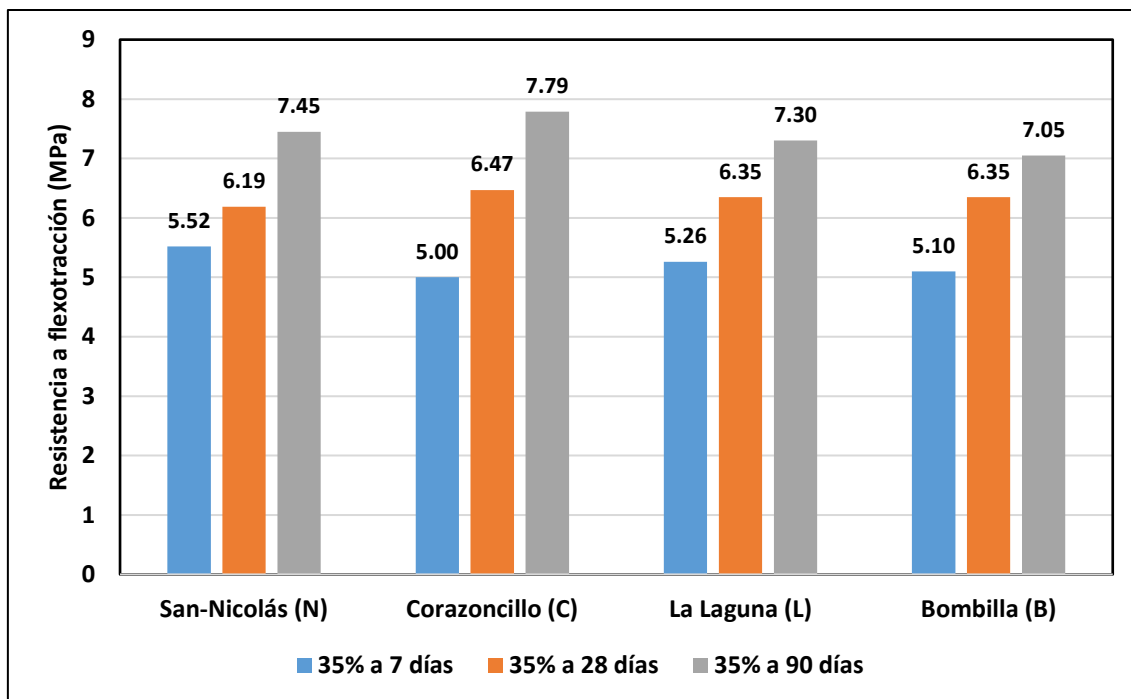
Gráfica 4.20. Resistencias a flexotracción de las probetas de control a 7, 28 y 90 días.



Gráfica 4.21. Resistencias a flexotracción de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 15% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.



Gráfica 4.22. Resistencias a flexotracción de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 25% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.



Gráfica 4.23. Resistencias a flexotracción de las probetas con sustitución parcial del cemento por la puzolana natural en 35% a 7, 28 y 90 días para 4 tipos de la ceniza.

En base a los datos de las gráficas, se resumen los valores de las resistencias a flexotracción en las Tablas 4.24, 4.25 y 4.26:

Tipo del material	15% a 7 días (MPa)	15% a 28 días (MPa)	15% a 90 días (MPa)
Control 2	6.13 [0.19]	6.36 [0.24]	7.14 [0.53]
San-Nicolás (N)	5.50 [0.14]	7.23 [0.24]	7.13 [0.43]
Corazoncillo (C)	5.76 [0.06]	7.22 [0.10]	7.25 [0.48]
La Laguna (L)	6.38 [0.12]	7.17 [0.28]	7.63 [0.25]
Bombilla (B)	6.18 [0.28]	7.14 [0.12]	7.22 [0.10]

Tabla 4.24. Comparación de resistencias a flexotracción de 15% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.

Tipo del material	25% a 7 días (MPa)	25% a 28 días (MPa)	25% a 90 días (MPa)
Control 2	6.13 [0.19]	6.36 [0.24]	7.14 [0.53]
San-Nicolás (N)	5.72 [0.06]	6.67 [0.34]	7.10 [0.34]
Corazoncillo (C)	5.67 [0.27]	6.65 [0.39]	7.46 [0.41]
La Laguna (L)	6.09 [0.27]	6.96 [0.22]	7.36 [0.17]
Bombilla (B)	5.81 [0.19]	6.81 [0.10]	7.36 [0.20]

Tabla 4.25. Comparación de resistencias a flexotracción de 25% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.

Tipo del material	35% a 7 días (MPa)	35% a 28 días (MPa)	35% a 90 días (MPa)
Control 2	6.13 [0.19]	6.36 [0.24]	7.14 [0.53]
San-Nicolás (N)	5.52 [0.26]	6.19 [0.21]	7.45 [0.36]
Corazoncillo (C)	5.00 [0.53]	6.47 [0.17]	7.79 [0.26]
La Laguna (L)	5.26 [0.09]	6.35 [0.25]	7.30 [0.61]
Bombilla (B)	5.10 [0.10]	6.35 [0.16]	7.05 [0.19]

Tabla 4.26. Comparación de resistencias a flexotracción de 35% a 7, 28 y 90 días con las resistencias de control.

A continuación, también se representan los valores de resistencia a flexotracción obtenidos del ensayo sobre las probetas con sustitución del cemento por la ceniza volcánica de tipo San-Nicolás (N) molida durante 30 y 40 min, comparadas con 60 min:

Tipo del material	25% a 7 días (MPa)	25% a 28 días (MPa)	25% a 90 días (MPa)
San-Nicolás (N) 30'	5.61 [0.23]	6.56 [0.40]	6.74 [0.32]
San-Nicolás (N) 40'	5.78 [0.32]	6.55 [0.09]	6.78 [0.19]
San-Nicolás (N) 60'	5.72 [0.06]	6.67 [0.34]	7.10 [0.34]

Tabla 4.27. Resistencias a flexotracción obtenidas para las mezclas con ceniza de tipo San-Nicolás (N) molida durante 30, 40 y 60 min.

Se observa que, la resistencia a flexotracción de las probetas fabricadas aumenta con la edad de curado, obteniendo la máxima a los 90 días. Otro punto que destacar es, como se observa en las tablas anteriores, independientemente del porcentaje en adición de la puzolana en la mezcla, la resistencia a flexotracción es parecida o incluso mayor, en comparación con las probetas de control. Este hecho es indicio de que la matriz cementante posee una buena conexión entre las partículas de ceniza volcánica y los hidratos procedentes de la hidratación del cemento y de la reacción puzolánica; además, esto demuestra que las interfaces de la pasta cementante y las partículas de árido silíceo (cuarzo) se mantienen en buen estado a pesar de la disminución del contenido en CEM I.

4.10.3. Resistencias mecánicas de morteros con cal hidratado y ceniza volcánica

En la Figura 4.32 se representan las probetas prismáticas fabricadas con cal con distinta relación a/c, con una relación cal hidratada:ceniza volcánica de 1:2:

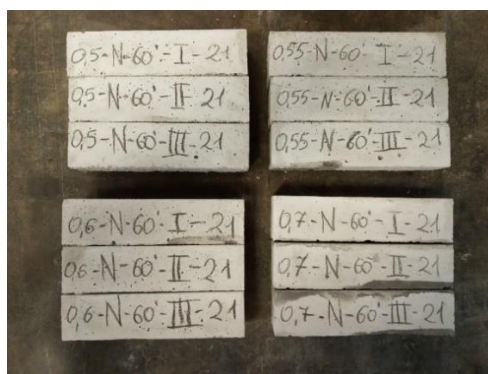
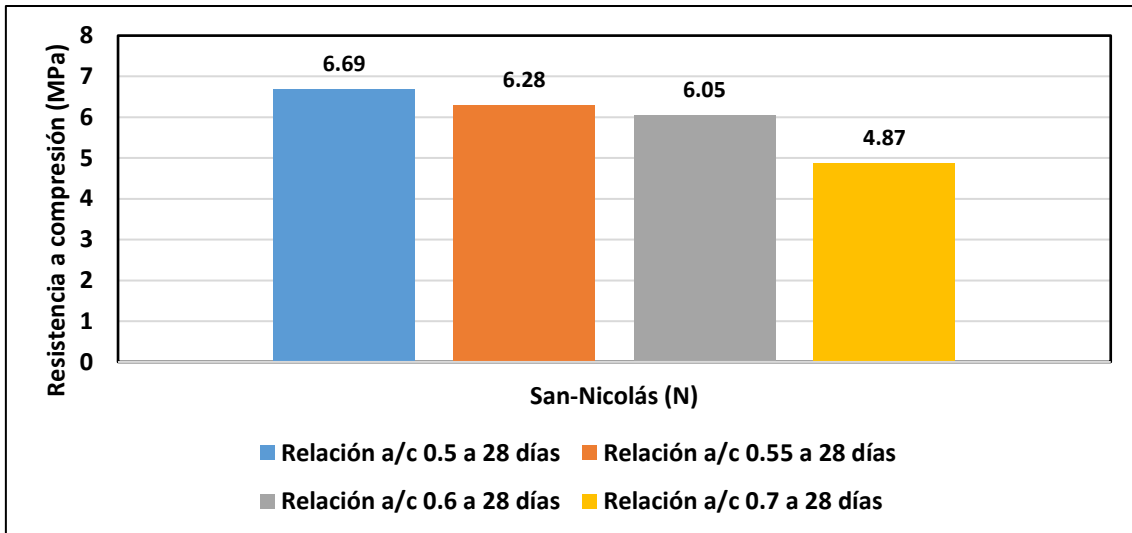
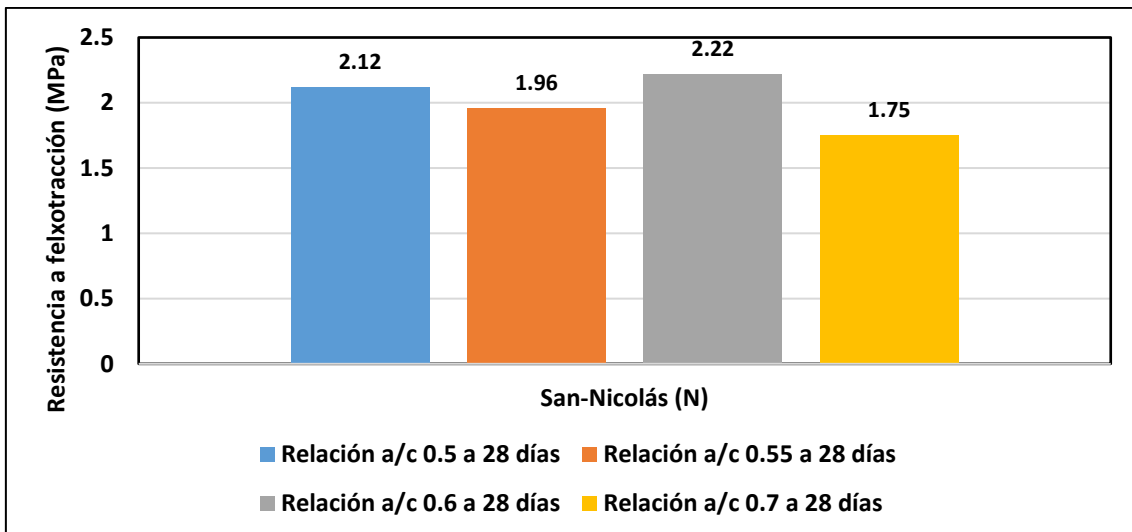


Figura 4.32. Probetas prismáticas desmoldeadas con cal con distinta relación a/c para edad de curado a 21 días.

En las Gráficas 4.24 y 4.25 se representan los resultados de ensayos a compresión y flexotracción de las probetas prismáticas de cal hidratada y ceniza volcánica (relación 1:2) y con distinta relación agua/conglomerante. Los valores de resistencia mecánica a compresión son elevados, lo que confirma la reactividad de la ceniza volcánica. Si se comparan con el valor exigido en la norma ASTM:C-593/19 [27] (valor mínimo 2.8 MPa a compresión, aunque con condiciones de curado diferentes), podemos confirmar que se trata de una puzolana natural con suficiente reactividad.



Gráfica 4.24. Resistencias a compresión de las probetas con distinta relación a/c y mezcla de cal hidratada y ceniza volcánica San-Nicolás (N) en relación 2:1 a 28 días.



Gráfica 4.25. Resistencias a flexotracción de las probetas con distinta relación a/c y con sustitución total del cemento por cal y ceniza volcánica San-Nicolás (N) a 28 días.

En la Gráfica 4.24 se observa que la resistencia a compresión disminuye cuando la relación agua/conglomerante aumenta. También se manifiesta que las resistencias obtenidas son mucho más inferiores en todas las mezclas con cal en comparación con las mezclas control a 28 días, donde se ha utilizado únicamente el cemento, reduciendo dichas resistencias en torno a 90%.

Realizando la misma comparación con las resistencias a flexotracción, se observa una reducción general de 70%.

5. Aplicabilidad de los resultados en el ámbito de la ingeniería

Los resultados mostrados en los apartados anteriores muestran que la ceniza volcánica originada en la reciente erupción del volcán Cumbre Vieja, en la isla de La Palma, tiene una reactividad puzolánica suficientemente elevada como para ser considerada una adición mineral en el ámbito de los cementos y hormigones.

El uso de esta ceniza volcánica de forma directa en la fabricación de hormigones no estaría contemplado en el ámbito del Código Estructural 2021 (CE-2021). [32] En el artículo 32 de este

código, se indica que solamente se pueden usar cenizas volantes y humo de sílice como adiciones al hormigón en su momento de fabricación.

En este código se establece, en el artículo 28, el tipo de cementos que se puede utilizar para fabricar hormigones en masa, armados y pretensados. A la vista de los resultados, se pueden fabricar cementos del tipo CEM II/A-P y CEM II/B-P (Instrucción para la recepción de cementos RC-16, Tabla AI.1.1a), esto es, cementos con puzolana natural (P) que presentan entre 6 y 20% de dicha puzolana (CEM II/A) y entre 21 y 35% de puzolana (CEM II/B). [33] Estos cementos, de acuerdo con el artículo 28 del CE-2021, podrían ser usados en hormigones en masa, armados e incluso en hormigones pretensados. Asimismo, la ceniza volcánica se podría usar para fabricar cementos Portland compuestos, del tipo CEM II/A-M y CEM II/B-M.

Por otra parte, y dado el resultado positivo del ensayo de puzolanidad para cementos con 25% de ceniza volcánica (ensayo positivo a los 15 días), se puede plantear también la fabricación de cementos puzolánicos (CEM IV) específicamente CEM IV/A, que pueden contener del 11 al 35% de puzolana. Estos pueden usarse en hormigones en masa y armados, según CE-2021. [32]

También se pueden fabricar cementos CEM V, específicamente CEM V/A, que puede contener del 18 al 30% de puzolana. Estos cementos pueden usarse, también, en la fabricación de hormigones en masa y hormigones armados, según el CE-2021. [32]

Los datos mecánicos sobre resistencia a compresión revelan que para sustituciones de 15% y 25%, los cementos resultantes se consideran dentro de la categoría resistente 42,5. Para cementos con 35%, la categoría resistente debería ser de 32,5. Debido a que no se dispone de los datos a 2 días, no se pueden hacer consideraciones, en general, sobre la calificación de resistencia inicial (tipos N y R). Sí podemos confirmar que para cementos con 35%, el cemento podría ser catalogado como de resistencia inicial 32,5 N, puesto que el valor a compresión a 7 días es igual o superior a 16 MPa.

La modificación del color que implica la incorporación de la ceniza volcánica a los cementos no supone un gran impacto estético. En el caso de que hubiera grandes cambios en el color, podría generarse un rechazo por parte de los consumidores, acostumbrados a una constancia en los colores originales.

Finalmente, debemos indicar que, desde el punto de vista medioambiental, el cual se incluye lógicamente en el ámbito de la ingeniería, la valorización de estas cenizas volcánicas supone una gran ventaja por sus aspectos de conservación del entorno, sociales y económicos. Por una parte, su valorización en la fabricación de cementos permite la retirada de cientos de miles de toneladas de las zonas urbanas, interurbanas y agrícolas, reduciendo así la necesidad de vertederos de almacenamiento de este material, que, a pesar de ser natural, en estos momentos se considera un residuo (específicamente un residuo natural). En segundo lugar, a nivel social, supone que los ciudadanos podrían contemplar este planteamiento de valorización como una expectativa que implica nuevos puestos de trabajo y una recuperación de su entorno. Y, en tercer lugar, a nivel económico, este planteamiento de valorización puede crear puestos de trabajo en la recogida, acondicionamiento y fabricación de cementos basados en esta puzolana natural, así como una oportunidad de mercado para las empresas cementeras.

6. Conclusiones

Después de realizar los ensayos planteados con la ceniza volcánica molida de la isla de La Palma, se llega a las siguientes conclusiones:

La valorización de las cenizas volcánicas requiere de un secado y molienda previos, este acondicionamiento es necesario para asegurar una buena implementación en el proceso de fabricación de cementos con puzolana natural.

La composición química y la mineralogía de las cenizas es bastante homogénea, en tanto que las muestras seleccionadas en las 4 zonas de muestreo ofrecen datos similares. Ello puede facilitar las tareas de recogida, almacenamiento y gestión de las cenizas volcánicas a lo largo de la zona afectada.

La reactividad de las cenizas volcánicas es de tipo puzolánico, como lo muestran los ensayos de puzolanidad y los estudios de microscopía electrónica. Esta reactividad se comprueba a nivel mecánico (resistencias mecánicas a compresión y flexotracción de morteros de cemento y de cal hidratada).

Los resultados muestran la posibilidad de fabricar diferentes cementos del tipo CEM II, CEM IV y CEM V, algunos aplicables a hormigones pretensados, y otros aplicables a hormigones en masa o armados según el Código Estructural 2021.

La valorización de este residuo natural, vía la fabricación de cementos de acuerdo con la instrucción RC-16 y aceptados en diversas aplicaciones, supone beneficios medioambientales, sociales y económicos.

7. Bibliografía

Las fuentes de información utilizados para la realización de este trabajo se detallan a continuación:

[1] Sierra Acuña, ÓM. (2015). *Caracterización de puzolanas naturales procedentes de Guatemala*. Trabajo Final de Máster. Valencia: Universitat Politècnica de València, <<https://riunet.upv.es/handle/10251/75200>> [Consulta: 20 de octubre de 2022]

[2] Játiva A.; Ruales, E.; Etxeberria, M. (2021). *Volcanic ash as a sustainable binder material: an extensive review*. *Materials*, vol. 14, issue 5, 1302. <<https://doi.org/10.3390/ma14051302>> [Consulta: 5 de mayo de 2022]

[3] Gómez González, A. (2009). *Caracterización y utilización de puzolanas como aditivos minerales activos en cementos. Aplicación en viviendas de bajo coste*. Proyecto fin de carrera. Valencia: Universitat Politècnica de València, <<https://riunet.upv.es/handle/10251/34219>> [Consulta: 20 de octubre de 2022]

[4] *Ficha técnica: Humo de sílice*. <http://www.cedex.es/CEDEX/lang_castellano/> [Consulta: 28 de noviembre de 2022]

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

[6] Valdez-Tamez, Pedro. (2002). *Desarrollo de un método para evaluar materiales naturales con potencial puzolánico para su uso en cemento*. Tesis Doctoral. Monterrey: Universidad Autónoma de Nuevo León, <<http://eprints.uanl.mx/5796/>> [Consulta: 21 de octubre de 2022]

[7] Instituto Geológico y Minero de España (IGME). *Erupción volcánica en La Palma*. <<https://info.igme.es/eventos/Erupcion-volcanica-la-palma>> [Consulta: 21 de octubre de 2022]

[8] David Miranda (2021). *Finaliza la erupción del volcán de La Palma 85 días después*. National Geographic España. <https://www.nationalgeographic.com.es/naturaleza/finaliza-erupcion-volcan-palma-85-dias-despues_17710> [Consulta: 21 de octubre de 2022]

[9] Marc-Antonie Longpré. (2021) *Reactivation of Cumbre Vieja volcano*. *Science*, vol.374, issue 6572, pp. 1197-1198, <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.abm9423>> [Consulta: 28 de marzo de 2022]

- [10] *Conserjería de Infraestructuras del Cabildo Insular de La Palma*. <<https://obrapublicalapalma.com>> [Consulta: 21 de octubre de 2022]
- [11] AENOR (2016). *Cales para la construcción. Parte 1: Definiciones, especificaciones y criterios de conformidad*. UNE-EN 459-1:2016. Madrid: AENOR.
- [12] Malvern Panalytical (1998). *Mastersizer 2000*. *Pigment & Resin Technology*, vol.27, no.6, <<https://doi.org/10.1108/prt.1998.12927fad.017>> [Consulta: 17 de agosto de 2022]
- [13] *Mastersizer 2000 User Manual*. <<https://www.manualslib.com/manual/2187695/Malvern-Mastersizer-2000.html#manual>> [Consulta: 21 de octubre de 2022]
- [14] AENOR (2019). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 6: Determinación de la finura*. UNE-EN 196-6:2019. Madrid: AENOR.
- [15] Ros McDonnell, D. y Lanzón Torres, M. (2010). *Materiales de construcción. Propiedades físicas. Ejercicios*. Murcia: Diego Marín.
- [16] *Instituto de Química Física Rocasolano (Crystallography and Structural Biology)*. <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html> [Consulta: 21 de octubre de 2022]
- [17] AENOR (2014). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos*. UNE-EN 196-2:2014. Madrid: AENOR.
- [18] Hidalgo Astudillo, SE. (2018). *Evaluación de la reactividad puzolánica de la ceniza de paja de arroz*. Trabajo de Investigación. Valencia: Universitat Politècnica de València, <<https://riunet.upv.es/handle/10251/105638>> [Consulta: 20 de octubre de 2022]
- [19] Valentinuzzi, María Cecilia. (2008). *Análisis por fluorescencia de Rayos X: Implementación de guías de haces en reflexión total*. Tesis Doctoral. Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba, <<https://www.famaf.unc.edu.ar/documents/1019/DFis130.pdf>> [Consulta: 21 de octubre de 2022]
- [20] *Konica Minolta*. <<https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>> [Consulta: 21 de octubre de 2022]
- [21] *Recopilación de apuntes y notas sobre temas relacionados con la imagen digital, el diseño gráfico y temas afines*. <http://www.gusgsm.com/que_es_el_espacio_de_color_cie_lab> [Consulta: 21 de octubre de 2022]
- [22] *Universitat Politècnica de València. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo*. <<http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>> [Consulta: 21 de octubre de 2022]
- [23] AENOR (2011). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para los cementos puzolánicos*. UNE-EN 196-5:2011. Madrid: AENOR.
- [24] AENOR (2018). *Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias*. UNE-EN 196-1:2018. Madrid: AENOR.
- [25] AENOR (2014). *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 1: Forma, dimensiones y otras características de las probetas y moldes*. UNE-EN 12390-1:2014. Madrid: AENOR.
- [26] AENOR (2020). *Ensayos de hormigón endurecido. Parte 1: Fabricación y curado de probetas para ensayos de resistencia*. UNE-EN 12390-2:2020. Madrid: AENOR.
- [27] ASTM (2020). *Standard specification for fly ash and other pozzolans for use with lime for soil stabilization*. Estándar de ASTM C593-19. Estados Unidos: ASTM.

[28] AENOR (2007). *Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas)*. UNE-EN 1015-3:2000/A2. Madrid: AENOR.

[29] Argiz Lucio, Cristina Gema. (2014). *Estudio de la utilización de las cenizas de cenicero de centrales termoeléctricas de carbón como adición del cemento portland: análisis comparativo con las cenizas volantes*. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, <<https://oa.upm.es/30411/>> [Consulta: 30 de noviembre de 2022]

[30] *Atlas de Mineralogía Óptica*. <<https://www.ehu.eus/mineralogiaoptica/>> [Consulta: 26 de octubre de 2022]

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

[32] España. Real Decreto 470/2021, de 29 de junio, por el que se aprueba el Código Estructural. *Boletín Oficial del Estado*, 10 de agosto de 2021, núm. 190, p. 97664

[33] Ministerio de Fomento (2018). *Instrucción para la recepción de cementos*. RC-16. Madrid: Ministerio de Fomento.